

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Ante Žiher

Zagreb, 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentor:

Izv. prof. dr. sc. Davor Ljubas, dipl. ing.

Student:

Ante Žiher

Zagreb, 2016.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći stečena znanja tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem mentoru, izv. prof. dr. sc. Davoru Ljubasu, dipl. ing. na nesebičnoj pomoći i stručnim savjetima tijekom izrade rada kao i na pomoći oko prikupljanja literature; Marku Skozritu, lab. tehn. na svim intervencijama i svakoj pomoći za vrijeme druženja s opremom unutar Laboratorija za vodu, gorivo i mazivo, a posebno kalorimetrom, te Goranu Smoljaniću, mag. ing. stroj. na nekoliko dvosmjernih međulaboratorijskih vožnji.

Zahvaljujem dr. sc. Mariji Trkmić, dipl. ing. na osiguranim uzorcima drvene sječke za analizu, pomoći te svim savjetima i izlascima u susret za vrijeme boravka u Centralnom kemijsko-tehnološkom laboratoriju; Antoniji Bešlić, mag. ing. oecoing. na pomoći i uloženom trudu tijekom provođenja analiza na *ICP*-u; Kristini Bezini, univ. bacc. appl. chem. na obavljenom poslu i trudu kod CHNS analiza te Gordani Cik, chem. teh. na žarenju posljednjih uzoraka sječke za analizu taljivosti.

Zahvaljujem kolegi Darku Miškoviću, mag. ing. mech. na prijevodu dijela norme sa njemačkog te Jeleni, Svjetlani, Luki, Ivani, Mariji i Veroniki čija je oklada, odnosno odabir kandidata među analiziranom drvnom sječkom ovaj rad učinio još zanimljivijim.

I na kraju, zahvaljujem roditeljima, a posebno sestri Željki na materijalnoj, moralnoj i svakoj drugoj podršci tijekom ovih godina.

Ante Žiher



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za diplomske ispite studija strojarstva za smjerove:
procesno-energetski, konstrukcijski, brodstrojarski i inženjersko modeliranje i računalne simulacije

Sveučilište u Zagrebu	
Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	14-01-2016. Prilog
Klasa:	602-04/16-6/3
Ur.broj:	15-1703-16-11

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **Ante Žiher** Mat. br.: 0035185541

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Analiza prikladnosti različitih vrsta ogrjevnog drva u obliku drvene sječke kao goriva za male i srednje kotlove**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Analysis of the suitability of different firewood species in the form of wood chips as a fuel for small and medium boilers**

Opis zadatka:

Danas se na tržištu može pronaći niz različitih vrsta drva kao goriva za male i srednje kotlove, a također se drvo može koristiti u kotlovima u više pojavnih oblika – kao drvna sječka, u obliku peleta, briketa itd. U ovome radu potrebno je prikupiti više vrsta drva s područja Republike Hrvatske (najmanje 6) u obliku drvene sječke. Nakon toga potrebno je proučiti i primijeniti normirane metode pripreme uzoraka za laboratorijska ispitivanja kao i potrebne ključne analitičke parametre koji su potrebni da bi se ocijenila prikladnost pojedine vrste drva za primjenu kao goriva u kotlovima.

U kriterije prikladnosti svakako je potrebno uvrstiti sljedeće parametre (uz napomenu da ih se, prema procijeni i mogućnostima laboratorija, može uvrstiti i više): gornja i donja ogrjevna vrijednost, prisutnost štetnih kemijskih elemenata/spojeva, količina pepela, sastav pepela te svojstvo taljenja pepela. Uz ove parametre potrebno je pripremiti i sustav bodovanja za svaku vrstu drva prema prikladnosti za korištenje u kotlovima.

Ogrjeвне vrijednosti potrebno je odrediti adijabatskim kalorimetrom. Kemijski sastav uzoraka drveta i pepela (glavni i sporedni elementi) odredit će se nakon razlaganja mikrovalnom digestijom u zatvorenim posudama optičkom emisijskom spektrometrijom s pobudom u induktivno spregnutoj plazmi (ICP-OES), a sadržaj žive automatskim analizatorom za direktno određivanje žive. Sadržaj pepela i vlage odrediti također u skladu s normiranim metodama koristeći peč za žarenje i sušionik.

Kroz dobivene rezultate laboratorijskih analiza potrebno je rangirati pojedine vrste drva prema prikladnosti za loženje u malim i srednjim kotlovima u obliku drvene sječke.

U radu navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:

12. studenog 2015.

Rok predaje rada:

14. siječnja 2016.

Predviđeni datumi obrane:

20., 21. i 22. siječnja 2016.

Zadatak zadao:

Izv. prof. dr. sc. Davor Ljubas

Predsjednica Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Tanja Jurčević Lulić

SADRŽAJ

SADRŽAJ	I
POPIS SLIKA	II
POPIS TABLICA.....	IV
POPIS OZNAKA	V
SAŽETAK.....	VIII
SUMMARY	IX
1. UVOD.....	1
1.1. Analiza prikladnosti različitih vrsta ogrjevnog drva u obliku drvne sječke kao goriva za male i srednje kotlove.....	5
2. ISTRAŽIVAČKO – EKSPERIMENTALNI DIO.....	7
2.1. Priprema uzoraka (HRN EN 14780:2011).....	7
2.2. Ispitivanja u Laboratoriju za vodu, gorivo i mazivo (LVGM) FSB-a	8
2.2.1. Određivanje sadržaja vlage (HRN EN 14774-3:2010)	10
2.2.1.1. Rezultati određivanja sadržaja vlage	13
2.2.2. Određivanje sadržaja pepela (HRN EN 14775:2010).....	15
2.2.2.1. Rezultati određivanja sadržaja pepela.....	18
2.2.3. Određivanje ogrjevne vrijednosti (HRN EN 14918:2010)	20
2.2.3.1. Gornja i donja ogrjevna vrijednost	28
2.2.3.2. Titracija natrijevim hidroksidom (NaOH 0,1 N)	30
2.2.3.3. Izračunavanje iz poznatog masenog udjela sumpora i dušika	33
2.2.3.4. Rezultati određivanja ogrjevnih vrijednosti.....	34
2.3. Ispitivanja u Centralnom kemijsko-tehnološkom laboratoriju (CKTL) HEP-a.....	38
2.3.1. Određivanje sadržaja žive	40
2.3.1.1. Rezultati određivanja sadržaja žive	42
2.3.2. Generiranje pepela za analizu taljivosti	44
2.3.3. Analiza taljivosti pepela (CEN/TS 15370-1:2006).....	45
2.3.3.1. Rezultati analize taljivosti pepela	50
2.3.4. Određivanje sadržaja ugljika, vodika, dušika i sumpora (CHNS analiza).....	52
2.3.4.1. Rezultati CHNS analize	53
2.3.5. Određivanje sastava pepela (ICP-OES)	55
3. ANALIZA PRIKLADNOSTI DRVNE SJEČKE	58
4. ZAKLJUČAK.....	65
LITERATURA.....	66
PRILOZI.....	68

POPIS SLIKA

Slika 1.	Ciklus biomase i ugljičnog dioksida u prirodi [1]	1
Slika 2.	Opći koncept pristupa održivosti [2]	2
Slika 3.	Podjela biomase prema porijeklu i konačnim pojavnim oblicima [3].....	3
Slika 4.	Uzorci drvene sječke	5
Slika 5.	Najzastupljenije vrste drva u Hrvatskoj [3].....	6
Slika 6.	Mlin (lijevo) i rotacijski uzorkivač (sredina) (CKTL), granulirani uzorci (desno). 7	
Slika 7.	Ispitna oprema korištena u LVGM-u (brojčane oznake odgovaraju oznakama u Tablica 3).....	9
Slika 8.	Sušenje stakla (lijevo), hlađenje u eksikatoru (sredina) i vaganje (desno)	10
Slika 9.	Sušenje uzoraka u sušioniku (lijevo) i vaganje osušenog uzorka (desno)	11
Slika 10.	Osušeni uzorci	12
Slika 11.	Sadržaj vlage u uzorcima drvene sječke	14
Slika 12.	Srednje vrijednosti sadržaja vlage uzoraka granulacije 3,15 mm – 8,0 mm	14
Slika 13.	Žarenje lađica (lijevo), hlađenje u eksikatoru (sredina) i vaganje (desno).....	15
Slika 14.	Temperaturni profil žarenja	16
Slika 15.	Uzorci sječke prije žarenja (lijevo), pepeo nakon žarenja (sredina) i vaganje pepela (desno).....	16
Slika 16.	Sadržaj pepela u uzorcima drvene sječke.....	19
Slika 17.	Srednje vrijednosti sadržaja pepela uzoraka granulacije 3,15 mm – 8,0 mm	19
Slika 18.	Pojednostavljeni prikaz adijabatskog kalorimetra s kalorimetrijskom bombom [13], [14].....	20
Slika 19.	Benzojeva kiselina u obliku tableta.....	21
Slika 20.	Žica (od nikla) i (pamučni) konac	22
Slika 21.	Vaganje benzojeve tablete (lijevo) i priprema za spaljivanje (sredina i desno)	22
Slika 22.	Dodavanje 1 ml demineralizirane vode u bombu (pipeta)	23
Slika 23.	Punjenje kalorimetrijske bombe kisikom (lijevo), tlakovi na boci (sredina) i stanici za punjenje (desno)	23
Slika 24.	Priprema kalorimetrijske vode (lijevo), bomba unutar posude (sredina) i kalorimetar nakon zatvaranja poklopca (desno).....	24
Slika 25.	Temperaturni profil (adijabatskog) kalorimetra [13]	25
Slika 26.	Kalorimetar tijekom izgaranja (lijevo), poklopac kalorimetra (sredina) i otpuštanje nepovratnog ventila (desno)	25
Slika 27.	Tableta drvene sječke (lijevo), vaganje (sredina) i priprema za izgaranje (desno). 26	
Slika 28.	Unutrašnjost kalorimetrijske bombe prije (lijevo) i nakon izgaranja (desno).....	27
Slika 29.	Kiseline svih uzoraka nakon izgaranja	27
Slika 30.	Različita stanja, baze ili osnove za izražavanje rezultata [19]	29
Slika 31.	Razrjeđivanje kiseline na 100 ml demineraliziranom vodom	32
Slika 32.	Titracija natrijevim hidroksidom (NaOH 0,1 N).....	32
Slika 33.	Završetak titracije (lijevo) i očitavanje utrošene lužine (desno)	32
Slika 34.	Ukupne ogrjevne vrijednosti uzoraka drvene sječke	36
Slika 35.	Gornje ogrjevne vrijednosti uzoraka drvene sječke	37
Slika 36.	Donje ogrjevne vrijednosti uzoraka drvene sječke	37
Slika 37.	Ispitna oprema korištena u CKTL-u (brojčane oznake odgovaraju oznakama u Tablica 11).....	39
Slika 38.	Vaganje uzorka (lijevo), nosači s uzorcima (sredina) u analizatoru žive (desno). 40	

Slika 39.	Manipuliranje lađicama	40
Slika 40.	Pojednostavljeni prikaz rada automatskog analizatora žive [20]	41
Slika 41.	Sadržaj žive u uzorcima drvene sječke	43
Slika 42.	Srednje vrijednosti sadržaja žive u uzorcima drvene sječke	43
Slika 43.	Vaganje uzorka (lijevo), uzorci prije (sredina) i nakon žarenja (desno)	44
Slika 44.	Dobiveni pepeo svih uzoraka	44
Slika 45.	Priprema paste (lijevo) i pomagala pri izradi čunjića (desno).....	45
Slika 46.	Kalup (lijevo) i izrada čunjića (desno)	46
Slika 47.	Otvoreni kalup (lijevo) i čunjić u usporedbi s vrhom tehničke olovke (desno)	46
Slika 48.	Gotovi čunjići jednog (lijevo) i svih uzoraka (desno)	46
Slika 49.	Čunjići za analizu	46
Slika 50.	Stadiji u procesu taljenja pepela (početni uzorak – oblik i veličina na 550 °C)...	47
Slika 51.	Faze izgaranja biomase [3]	48
Slika 52.	Karakteristične temperature taljenja pepela svih vrsta drva.....	51
Slika 53.	Pojedine karakteristične temperature taljenja pepela	51
Slika 54.	Analizator sumpora (lijevo) i analizator ugljika, vodika i dušika (desno)	52
Slika 55.	Vaganje lađice s uzorkom (lijevo), lađica s uzorkom prije (lijevo) i nakon (desno) analize sumpora	52
Slika 56.	Sadržaj ugljika u pojedinom drvu	53
Slika 57.	Sadržaj vodika u pojedinom drvu.....	54
Slika 58.	Sadržaj dušika u pojedinom drvu	54
Slika 59.	Sadržaj sumpora u pojedinom drvu	54
Slika 60.	ICP emisijski spektrometar	55
Slika 61.	Prosječni sastav drvene sječke i pepela.....	59
Slika 62.	Sastav drvene sječke	60
Slika 63.	Sastav pepela	60
Slika 64.	Prikladnost korištenja drvene sječke u kotlovima.....	64

POPIS TABLICA

Tablica 1. Popis uzoraka drvene sječke	5
Tablica 2. Raspoloživa drvena biomasa za iskorištavanje u energetske svrhe u Hrvatskoj [3].	6
Tablica 3. Popis korištene ispitne opreme unutar Laboratorija za vodu, gorivo i mazivo (FSB)	8
Tablica 4. Sadržaj vlage u uzorcima drvene sječke	13
Tablica 5. Prihvatljivost rezultata na istoj osnovi [10]	17
Tablica 6. Sadržaj pepela u uzorcima drvene sječke.....	18
Tablica 7. Pretvorba analitičkih rezultata iz jedne osnove u drugu [20]	30
Tablica 8. Toplinski doprinos egzotermnih reakcija [12]	31
Tablica 9. Gornje ogrjevne vrijednosti (granulacija 3,15 mm – 8,0 mm).....	35
Tablica 10. Donje ogrjevne vrijednosti (granulacija 3,15 mm – 8,0 mm)	36
Tablica 11. Popis (korištene) ispitne opreme unutar Centralnog kemijsko-tehnološkog laboratorija (HEP)	38
Tablica 12. Sadržaj (koncentracija) žive u uzorcima drvene sječke	42
Tablica 13. Mase dobivenog pepela svih uzoraka.....	45
Tablica 14. Srednje karakteristične temperature taljenja pepela.....	50
Tablica 15. Sadržaj ugljika, vodika, dušika i sumpora u uzorcima drvene sječke.....	53
Tablica 16. Sastav referentnog ugljena [25] i preračunavanje elemenata u okside [26].....	55
Tablica 17. Sastav pepela drvene sječke	56
Tablica 18. Koncentracija sporednih (štetnih) elemenata u pepelu	57
Tablica 19. Sastav drvene sječke i pepela.....	59
Tablica 20. Kriteriji prikladnosti	62
Tablica 21. Normalizirane vrijednosti i vrijednosti pomnožene težinskim koeficijentima	63
Tablica 22. Prikladnost korištenja drvene sječke u kotlovima.....	64

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
M_{ad}	%	sadržaj vlage u analiziranom uzorku na osnovi suh na zraku (engl. <i>air dried/as analysed</i>), (W)
A_{ad}	%	sadržaj pepela u analiziranom uzorku na osnovi suh na zraku (engl. <i>air dried/as analysed</i>), (A)
m_1	g	masa praznog staklenog/keramičkog posuđa
m_2	g	masa staklenog/keramičkog posuđa s uzorkom prije sušenja/žarenja
m_3	g	masa staklenog/keramičkog posuđa s uzorkom nakon sušenja/žarenja
c	J/K	toplinski kapacitet sustava (vodena vrijednost kalorimetra)
H_B	J/g	ogrjevnost poznate ili standardne tvari (benzojeve kiseline)
m_B	g	masa poznate ili standardne tvari (benzojeve kiseline)
Q	J	zbroj svih količina vanjske energije (žice i konca)
ΔT	°C	mjereni temperaturni porast ($T_K - T_P$)
T_P	°C	početna temperatura očitana na kalorimetru (početak izgaranja)
T_K	°C	konačna temperatura očitana na kalorimetru (kraj izgaranja)
H_U	J/g	ukupna (kalorimetrijska) ogrjevnost uzorka koji se ispituje
m_U	g	masa uzorka čija se ogrjevnost ispituje
t_1	min	trajanje prvog perioda (od zatvaranja kalorimetra do početka paljenja – prva stabilizacija)
t_2	min	trajanje drugog perioda (izgaranje uzorka)
t_3	min	trajanje trećeg perioda (od postignute druge stabilizacije do otvaranja kalorimetra)
H_g	J/g	gornja ogrjevnost
H_d	J/g	donja ogrjevnost
λ	-	faktor pretička zraka
$H_{g,v}$	J/g	gornja ogrjevnost pri konstantnom volumenu
$H_{g,p}$	J/g	gornja ogrjevnost pri konstantnom tlaku
$H_{d,v}$	J/g	donja ogrjevnost pri konstantnom volumenu
$H_{d,p}$	J/g	donja ogrjevnost pri konstantnom tlaku
$H_{g,v,m}$	J/g	gornja ogrjevnost vlažnog uzorka pri konstantnom volumenu
$H_{g,v,d}$	J/g	gornja ogrjevnost suhog uzorka pri konstantnom volumenu
$H_{d,v,m}$	J/g	donja ogrjevnost vlažnog uzorka pri konstantnom volumenu
$Q_{N,S}$	J	količina topline oslobođena formiranjem dušične i sumporne kiseline

$Q_{S,add}$	J	korekcija oslobođene topline zbog nastajanja sumporne kiseline
V	ml	volumen utrošene lužine (NaOH 0,1 N) za neutralizaciju kiseline
Q_N	J	količina topline oslobođena formiranjem dušične kiseline
Q_S	J	količina topline oslobođena formiranjem sumporne kiseline
(ΔH)	J	promjena entalpije
(ΔU)	J	promjena unutarne energije
ΔV	m ³	promjena volumena
Δn	kmol	promjena količine plinovitih produkata (prije i nakon izgaranja)
V	m ³	ukupni volumen
H	J	entalpija
U	J	unutarnja energija
R	J/(kmolK)	opća (molarna) plinska konstanta
T	K	referentna (termodinamička) temperatura
p	Pa	tlak
n	kmol	količina tvari plinovitih produkata izgaranja
u	J/kg	specifična unutarnja energija
v	m ³ /kg	specifični volumen
h	J/kg	specifična entalpija
c_v	J/(kgK)	specifični toplinski kapacitet pri $v = \text{konst.}$
c_p	J/(kgK)	specifični toplinski kapacitet pri $p = \text{konst.}$
$w(C)_{ad}$	%	maseni udio ugljika u gorivu (drvnoj sječki)
$w(H)_{ad}$	%	maseni udio vodika u gorivu (drvnoj sječki)
$w(H)_d$	%	maseni udio vodika u gorivu (drvnoj sječki) na suhoj osnovi
$w(N)_{ad}$	%	maseni udio dušika u gorivu (drvnoj sječki)
$w(S)_{ad}$	%	maseni udio sumpora u gorivu (drvnoj sječki)
$w(O)_{ad}$	%	maseni udio kisika u gorivu (drvnoj sječki)
SST	°C	temperatura skupljanja čunjića
DT	°C	temperatura zaobljavanja čunjića
HT	°C	temperatura na kojoj čunjić poprima oblik polukugle
FT	°C	temperatura tečenja čunjića
$w(EO_X)$	%	maseni udio oksida u pepelu
$c(E)$	ppm	koncentracija kemijskog elementa
k	-	koeficijent za preračunavanje
y	-	tražena normalizirana veličina
x	-	vrijednost koja se normalizira
$norm.$ min	-	najmanja normalizirana vrijednost

<i>norm.</i>	-	najveća normalizirana vrijednost
<i>max</i>	-	najveća vrijednost veličine
<i>min</i>	-	najmanja vrijednost veličine

SAŽETAK

Rad se bavi analizom prikladnosti različitih vrsta ogrjevnog drva u obliku drvne sječke kao goriva za male i srednje kotlove. Analizira se ukupno devet vrsta ogrjevnog drva s područja Republike Hrvatske koja su ujedno i najzastupljenija na istom teritoriju. Kategorije u kojima se provode ispitivanja drvne sječke su redom: vlažnost, sadržaj pepela, gornja i donja ogrjevna vrijednost (u Laboratoriju za vodu, gorivo i mazivo Fakulteta strojarstva i brodogradnje) te sadržaj žive, taljivost pepela, sastav goriva i pepela, uključujući elemente u tragovima (u Centralnom kemijsko-tehnološkom laboratoriju Hrvatske elektroprivrede d.d.). Nakon određivanja svih vrijednosti u navedenim kategorijama odabrane su najznačajnije kategorije s gledišta pozitivnog, odnosno negativnog utjecaja na izgaranje u ložištima kotlova te je primijenjen prikladan sustav bodovanja s ciljem ocjene prikladnosti analizirane drvne sječke. Od analiziranih devet vrsta ogrjevnog drva, obična jela pokazala se kao najpovoljnije drvo za izgaranje u malim i srednjim kotlovima.

Ključne riječi: biomasa, drvna sječka, ogrjevna vrijednost, analiza prikladnosti

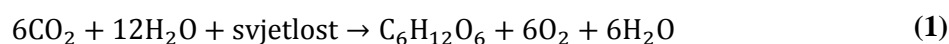
SUMMARY

This thesis deals with analysis of the suitability of different firewood species in the form of wood chips as a fuel for small and medium boilers. There is a total of nine most abundant firewood species from the territory of the Republic of Croatia that are being analysed through this thesis. Categories in which the given wood chips are being analysed are: wood humidity, ash content, gross and net calorific value (in Laboratory for water, fuel and lubricants of the Faculty of mechanical engineering and naval architecture) and mercury content, ash solubility, fuel composition and the composition of ash including the trace elements (in Central laboratory for chemical technology of the HEP Group). After the determination of all the listed categories, the most important categories from aspects of positive and negative impacts on combustion in boilers were chosen and suitable rating system was applied to achieve firewood ratings. After analysis of nine types of firewood, silver fir proved to be the best wood for combustion in small and medium-sized boilers.

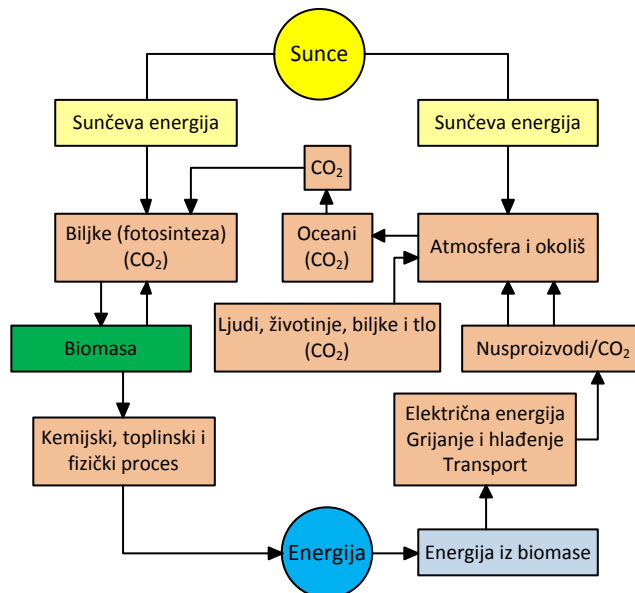
Key words: biomass, wood chips, calorific value, analysis of suitability

1. UVOD

Biomasa kao izvor ili točnije prijenosnik energije najstariji je poznati (primarni) energetske oblik korišten od strane žitelja Zemlje. Energija uskladištena u biomasi nalazi se u kemijskom obliku, a nastaje procesom fotosinteze iz Sunčeve energije (Slika 1) prema (1). Pored Sunčeve energije u obliku svjetlosti (samo vidljivi dio spektra valne duljine od 0,4 do 0,7 μm) za reakciju su još potrebni i voda te ugljični dioksid.



Energija iz biomase dobiva se postavljanjem gornje jednadžbe u suprotnom smjeru, odnosno obrnutim procesom fotosinteze (oksidacijom). Glavni (korisni) elementi biomase su naravno ugljik i vodik čija se pohranjena energija oslobađa raspadom kemijskih spojeva (ugljikohidrata) i njihovim vezanjem s kisikom (izgaranje). Iako je biomasa uobičajeno niske gustoće (preko 70 % praznina unutar danog volumena) može se smatrati dobrim obnovljivim izvorom energije [1]. Osim obnovljivosti nekog energetske izvora iznimno važna značajka je i održivost (Slika 2). Na primjeru biomase održivost se manifestira upravo ravnotežom CO_2 .



Slika 1. Ciklus biomase i ugljičnog dioksida u prirodi [1]

Slika 1 prikazuje kružni ciklus biomase, odnosno ugljičnog dioksida u prirodi (danas). Fosilna su goriva npr. (samo za usporedbu) također biološkog sastava, ali ugljik koji sadrže ne sudjeluje u ugljičnom ciklusu pa se njihovim izgaranjem bitno narušava ravnoteža ugljičnog dioksida u atmosferi.



Slika 2. Opći koncept pristupa održivosti [2]

Biomasa se može definirati kao biorazgradivi dio proizvoda, ostataka i otpadaka od poljoprivrede (uključivo s biljnim i životinjskim tvarima), šumarstva i drvne industrije kao i biorazgradivi dijelovi komunalnog i industrijskog otpada, a može se podijeliti na dva osnovna načina (Slika 3), [3]:

1. Prema porijeklu:

a) Drvna ili šumska biomasa:

- ostaci i otpaci iz šumarstva i drvnoprerađivačke industrije,
- proizvodi ciljanog uzgoja (brzorastuće drveće, odnosno tzv. energetske nasadi).

b) Nedrvna biomasa:

- proizvodi ciljanog uzgoja (brzorastuće alge i trave),
- ostaci i otpaci iz poljoprivrede.

c) Biomasa životinjskog porijekla (životinjski otpad i ostaci).

2. Prema konačnom pojavnom obliku:

a) Kruta biomasa ili kruta (čvrsta) biogoriva,

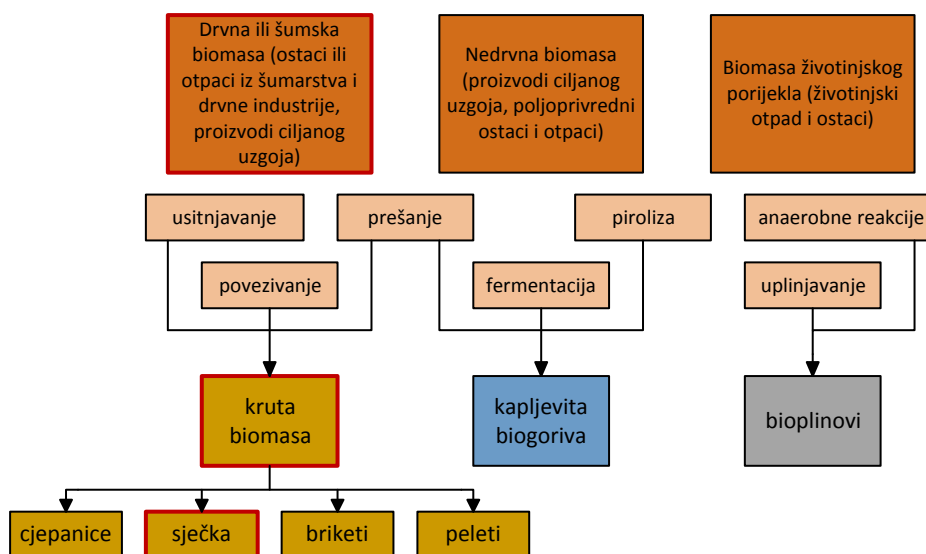
b) Kapljevita biogoriva (alkohol ili bioetanol, biodizel),

c) Bioplinovi ili plinovita biogoriva.

Konačni pojavni oblici biomase dobivaju se različitim postupcima (obrade i pretvorbe) iz prvobitne sirovine. Kruta ili čvrsta biomasa trodimenzionalni je anizotropni, higroskopni, biopolimerni kompozit koji je sastavljen od umreženih i međusobno povezanih lanaca celuloze, hemiceluloze i lignina zajedno s malom količinom ekstrakata organske prirode te anorganskih komponenti u tragovima koje se u konačnici manifestiraju u obliku pepela [4], [5].

Drvna ili šumska biomasa se pojavljuje, odnosno energetski iskorištava u četiri osnovna uporabna, tj. konačna pojavna oblika (Slika 3) (kao kruta biomasa) [3]:

1) cjepanice; 2) sječka; 3) briketi; 4) peleti.



Slika 3. Podjela biomase prema porijeklu i konačnim pojavnim oblicima [3]

- Cjepanice se dobivaju rezanjem i cijepanjem drvene sirovine (stabala, grana) bez ikakve dodatne obrade (osim sušenja). Udio vlage u cjepanicama ne smije prelaziti 20 % što se postiže sušenjem na vanjskom zraku (u trajanju do dvije godine), a ukoliko je drvo zdravo i zadovoljavajuće vlažnosti, njegovim izgaranjem udio pepela na bi trebao prelaziti 0,5 %. Koriste se za loženje u kaminima i pećima, odnosno kotlovima (s ručnim punjenjem) za centralno grijanje kuća ili manjih zgrada, [3].
- Sječka se dobiva sječenjem i usitnjavanjem drvene sirovine na razne dimenzije i oblike (duljine od 1 do 10 cm i promjera do 10 cm). Najčešće se koristi u ložištima s većim toplinskim učinkom (od 50 kW do nekoliko MW) za centralno grijanje kuća i zgrada pa sve do industrijskih i termoelektričnih postrojenja. Sječka u ložištima zahtijeva što manji udio vlage ($< 20 \%$) i što ravnomjerniju granulaciju (pogodovanje automatiziranim ložištima). Ako uz to u sječki nema nedrvenih dijelova udio pepela također ne bi trebao prelaziti 0,5 %, [3].
- Briketi nastaju prešanjem (bez veziva) usitnjene drvene sirovine (otpada bez kore) i uglavnom su pravilnog valjkastog oblika, kružnog poprečnog presjeka, duljine od 50 do 100 mm i promjera od 15 do 60 mm. Udio vlage ne bi trebao prelaziti 10 %, a sadržaj pepela 0,5 %. Imaju puno veći energetske potencijal i bolje izgaraju u odnosu na cjepanice. Najčešće se koriste u ložištima (s ručnim punjenjem) kamina, peći i/ili kotlova, [3].

- Peleti nastaju prešanjem usitnjene drvene sirovine (piljevine i strugotine osušenog drveta) pod tlakom od 1000 bar i u obliku su geometrijski pravilnih tableta (mali briketi) duljine od 5 do 45 mm i promjera od 6 do 12 mm. 6 – 8 m³ sječke i piljevine daje 1 m³ peleta. Udio vlage u peletima na prelazi 8 %, a kod proizvodnje se često dodaju i prirodna veziva (npr. kukuruzni škrob do 2 %) kojima se poboljšavaju energetske i uporabne značajke. Koriste se u (automatiziranim) ložištima raznih veličina i izvedbi (od obiteljskih kuća do industrijskih i termoenergetskih postrojenja), [3].

Drvena ili šumska biomasa se uglavnom koristi za dobivanje toplinske energije u ložištima kotlova na biomasu (sustavi grijanja i pripremu potrošne tople vode te proizvodnja procesne topline), ali sve češće i za istodobnu proizvodnju toplinske i električne energije (kogeneracija). Kotlovi se mogu podijeliti na dva osnovna načina [3]:

a) Prema dimenzijama (toplinskom učinku):

- mali (do 3 kW),
- srednji (do 100 kW),
- veliki (100 kW do 10 MW).

b) Prema načinu punjenja:

- ručno punjenje (1 do 100 kW),
- automatsko punjenje (preko 10 kW).

Osim cjepanica, ostala tri pojavna oblika koriste ili mogu koristiti ostatke i/ili otpatke iz šume ili drvnoprerađivačke industrije što je daleko prihvatljivije i učinkovitije od npr. sječke energetske nasada. Da otpadni materijal u drvenoj industriji posjeduje veliki energetski potencijal govori podatak iz [6] prema kojemu od 35 % do 40 % drvene mase stabla namijenjenog za daljnju preradu ostaje kao otpad, a za neke specifične proizvode (kao što su parketi) ta količina doseže i 65 %.

Ranije je spomenuto kako su dva glavna elementa krute biomase ugljik (C) i vodik (H). Pored njih najvažnije komponente biomase su dušik (N), sumpor (S), kisik (O), pepeo (A) i vlaga (W), a osim nabrojanih elemenata može se naći i nešto štetnih elemenata (u tragovima) kao što su kadmij (Cd), kobalt (Co), krom (Cr), bakar (Cu), nikal (Ni), olovo (Pb), cink (Zn), živa (Hg) i drugi. O udjelu pojedinih elemenata u krutoj biomasi bit će više govora u nastavku rada.

1.1. Analiza prikladnosti različitih vrsta ogrjevnog drva u obliku drvene sječke kao goriva za male i srednje kotlove

Jedan od glavnih ciljeva ovog rada je analizirati više vrsta ogrjevnog drva u obliku drvene sječke uzimajući u obzir najvažnije karakteristika istih (sastav drva, količina i sastav pepela, udio (štetnih) elemenata u tragovima, ogrjevna vrijednost i taljivost pepela). Te su odrednice (ili kategorije) definirane kao presudne po pitanju kotlova i ložišta u kojima sječka izgara te posljedično utjecaja na okolinu.

Slika 4 prikazuje uzorke drvene sječke pripremljene za analitička ispitivanja koji su osigurani od strane Centralnog kemijsko-tehnološkog laboratorija (CKTL) Hrvatske Elektroprivrede d.d. (HEP). Cjelokupan popis uzoraka (s oznakama i granulacijama) na kojima će se provoditi analize u nastavku dan je u Tablica 1.



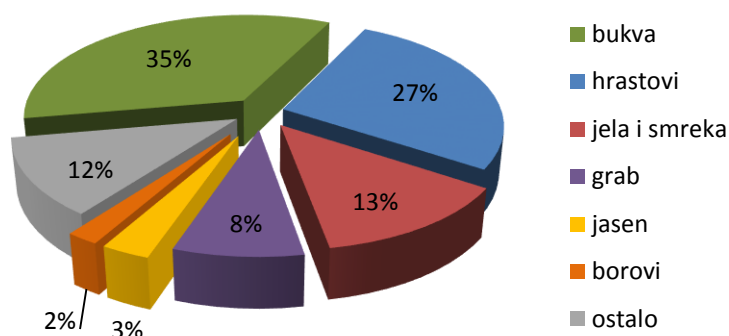
Slika 4. Uzorci drvene sječke

Tablica 1. Popis uzoraka drvene sječke

	Vrsta drvene sječke	Oznaka uzorka	Granulacija, mm
1.	Obična jela	5	a) 3,15-8,0 b) 8,0-16,0
2.	Obična bukva	7	a) 3,15-8,0 b) 8,0-16,0
3.	Kanadska topola	15	a) 3,15-8,0 b) 8,0-16,0
4.	Malolisna lipa	16	a) 3,15-8,0 b) 8,0-16,0
5.	Američki borovac	17	a) 3,15-8,0 b) 8,0-16,0
6.	Hrast lužnjak	18	a) 3,15-8,0 b) 8,0-16,0
7.	Obična smreka	22	a) < 3,15 b) 3,15-8,0
8.	Obični grab	24	a) 3,15-8,0 b) 8,0-16,0
9.	Jasen	25	a) 3,15-8,0 b) 8,0-16,0

Radi se o ukupno devet vrsta drva s područja Republike Hrvatske koje je usitnjeno u dvije granulacijske klase: granulacija od 3,15 mm do 8 mm te od 8 mm do 16 mm, s iznimkom u slučaju obične smreke (pogledati tablicu). Uzorci su prošli kroz sve stadije pripreme koja je obavezna kako bi se isti mogli ispitivati i u nastavku će se uzimati s osnovom „suh na zraku“ (engl. *air dried/as analysed*).

Podaci iz [7] govore kako je u 2013. Godini udio biomase u ukupnoj potrošnji energije u Hrvatskoj iznosio oko 5 %. To je premalo ako je poznato da biomasa u Hrvatskoj posjeduje veliki energetske potencijal s oko 42 % kopnene površine pod šumama. Kada se radi o vrsti drva, prevladavaju listače s 84 %, dok je četinjača 16 % [3]. Zastupljenost pojedinih drvnih vrsta prikazana je na Slika 5.



Slika 5. Najzastupljenije vrste drva u Hrvatskoj [3]

Iz ovoga se može zaključiti kako uzorci drvene sječke koji će se analizirati (Tablica 1) pripadaju upravo najzastupljenijim vrstama drva u Hrvatskoj.

Tablica 2. Raspoloživa drvena biomasa za iskorištavanje u energetske svrhe u Hrvatskoj [3]

Oblik drvene biomase	Količine, mil. m ³ godišnje	Energetski potencijal, PJ
Drvo	1,89	24,33
Drvni otpaci	0,7	8,65
Kora	0,21	2,01
Ostaci iz drvnoprerađivačke industrije	1,39	17,89
Drvena biomasa iz djelatnosti Hrvatskih voda, hrvatskih cesta i HEP-a	0,4	4,8
Energetski nasadi	1,0	12,88
Ukupno	5,59	70,56

Raspoloživa drvena biomasa za iskorištavanje u energetske svrhe u Hrvatskoj procjenjuje se na oko 5,59 mil. m³ godišnje, odnosno 70,56 PJ (Tablica 2).

2. ISTRAŽIVAČKO – EKSPERIMENTALNI DIO

U ovome dijelu rada kronološki će se prikazati postupanje s dobivenim uzorcima drvene sječke te analize provedene u Laboratoriju za vodu, gorivo i mazivo (LVGM) Fakulteta strojarstva i brodogradnje (FSB) i Centralnom kemijsko-tehnološkom laboratoriju (CKTL) HEP-a. Nakon svakog obrađenog postupanja (određivanja traženih vrijednosti) bit će prikazani dobiveni rezultati s komentarima istih. Analize koje nisu rađene samostalno će se dati u skraćenom obliku.

2.1. Priprema uzoraka (HRN EN 14780:2011 [8])

Kako je i ranije naglašeno, uzorci dobiveni od CKTL-a prošli su pripremu koja prethodi analizama u nastavku prije nego su preuzeti, međutim ovdje će se ipak dati kratki pregled provedenoga.



Slika 6. Mlin (lijevo) i rotacijski uzorkivač (sredina) (CKTL), granulirani uzorci (desno)

Glavni zadatak pripreme uzoraka čvrstih biogoriva je usitnjavanje s ciljem smanjenja veličine čestica goriva, razdjeljivanje usitnjene mase kako bi se osigurala jednoličnost pojedinih ispitnih uzoraka te sušenje, uglavnom na zraku. Dio vlage također napušta gorivo i tijekom procesa mljevenja zbog trenja i posljedično tomu – zagrijavanja. Brzina vrtnje rotacijskog uzorkivača ograničena je (normom) na način da broj okretaja pomnožen brojem dijelova uzoraka koji nastaju na prelazi 120 za vrijeme uzorkovanja. Slika 6 prikazuje mlin za postizanje željene granulacije biomase što se osigurava uporabom sita raznih veličina, rotacijski uzorkivač koji zahvaljujući rotacijskom gibanju jednoliko raspoređuje usitnjenu biomasu u ispitne uzorke te jednu vrstu drva u tri različite granulacije kao primjer. Bitno je napomenuti kako se u procesu usitnjavanja (prije mlina) ne smije koristiti motorna pila jer može doći do onečišćenja biomase uljem. Naravno, mogu se koristiti i drugi načini usitnjavanja i uzorkovanja, kako to već propisuje norma.

Ako gorivo ima vrlo visoku vlažnost pribjegava se postupku predušenja čime se smanjuje gubitak vlage u daljnjim postupcima pripreme te se smanjuje eventualni biološki utjecaj. Predsušenje podrazumijeva sušenje goriva u pećima na temperaturama ispod 40 °C (ako je to potrebno) i ostavljanje istoga kroz 24 sata unutar prostora laboratorija u što tanjem sloju kako bi mu se izjednačila temperatura i vlažnost s onima u prostoru u kojem boravi. Kao što je i ranije spomenuto takvi se uzorci kategoriziraju s osnovom „suh na zraku“ (engl. *air dried/as analysed*).

2.2. Ispitivanja u Laboratoriju za vodu, gorivo i mazivo (LVGM) FSB-a

Tablica 3 prikazuje popis opreme korištene tijekom analize uzoraka biomase u LVGM-u. Na Sliku 7 mogu se vidjeti fotografije gotovo sve korištene opreme. Termometar, hvataljka, pipete i rukavica nisu odvojeno (posebno) fotografirani. Brojevi naznačeni u Tablica 3 povezani su sa Slikom 7 na sljedećoj strani.

Tablica 3. Popis korištene ispitne opreme unutar Laboratorija za vodu, gorivo i mazivo (FSB)

Naziv	Tip/model	Broj	Proizvođač
Analitička vaga	AG204	4	Mettler Toledo, Švicarska
	PM6000	5	
Mufolna peć za žarenje	L3/C6	3	Nabertherm, Njemačka
Sušionik	ULE 500	1	Memmert, Njemačka
	11.1	2	Instrumentaria, Zagreb
Kalorimetar (adijabatski)	C4000	9	IKA, Njemačka
Stanica za punjenje kisikom	C48	8	
Mehanička preša (tijesak) za tabletiranje	511	7	MOM Labor, Mađarska
Pipeta	Research/1000	-	Eppendorf, Njemačka
	Tensette	-	HACH, SAD
Eksikatori (sa i bez desikanta)	-	6	Schott, Njemačka
Porculanske ladice	-	-	Haldenwanger, Njemačka
Petrijeve zdjelice/satna stakla	-	-	-
Termometar	laboratorijski	-	Istočna Njemačka
Laboratorijske staklene (borosilikatne) bočice	GL 45	-	Duran, Njemačka
Plastične bočice	-	-	Plastika Gorički, Zagreb
Hvataljka	-	-	-
Rukavica	-	-	-



Slika 7. Ispitna oprema korištena u LVGM-u (brojčane oznake odgovaraju oznakama u Tablica 3)

2.2.1. Određivanje sadržaja vlage (HRN EN 14774-3:2010 [9])

Analitički uzorak drvene sječke, tj. (laboratorijski) uzorak pripravljen za analizu, suši se na temperaturi od 105 °C, a sadržaj vlage se računa iz masenog gubitka pojedinog uzorka. Osim u zračnoj, uzorak može biti sušen i u atmosferi dušika ukoliko je isti podložen oksidaciji na temperaturi sušenja.

Prije samog procesa sušenja uzoraka potrebno je oprati i osušiti laboratorijsko posuđe namijenjeno toj svrsi (petrijeve zdjelice s dobro pritanjajućim poklopcima – satnim staklima). Pranje se provodi standardnim deterdžentom za suđe nakon čega se posuđe ispiri demineraliziranom vodom (proizvedenom u LVGM-u). Ispiranje takvom vodom osigurava izbjegavanje tragova minerala (kamenac) nakon sušenja. Sušenje praznih zdjelica i stakala odvija se u sušioniku na temperaturi od 105 ± 2 °C sve dok postoji promjena (smanjenje) mase (dok sva kapljevita faza ne ispari). Kako bi se pojednostavnio ovaj postupak pretpostavljeno je vrijeme sušenja od 30 min (iako ono u normi nije predloženo) nakon čega se suho posuđe stavlja u eksikator (s desikantom – silika gel, kako bi se izbjegla apsorpcija vlage iz zraka) i hladi do sobne temperature. Nakon što je posuđe ohlađeno vrši se vaganje pojedinih petrijevih zdjelica s pripadajućim satnim staklima s točnošću od 0,1 mg, a očitana se vrijednost m_1 zapiše. Na Slika 8 prikazano je sušenje stakla u sušioniku, hlađenje istoga u eksikatoru (do sobne temperature) i vaganje prije dodavanja uzorka. Brzina hlađenja ponajprije ovisi o rasporedu stakla unutar eksikatora (slobodna konvekcija) ako se uzme u obzir da je temperatura u prostoriji nepromijenjena.



Slika 8. Sušenje stakla (lijevo), hlađenje u eksikatoru (sredina) i vaganje (desno)

Slijedi pažljiva odvaga (minimalno) 1 g uzorka (dodaje se plastičnom žličicom) koji se ravnomjerno nanese ili protresanjem zdjelice poravna u jednolik sloj cijelom površinom dna zdjelice poslije čega se također provede postupak vaganja (zdjelice, stakla i uzorka) s točnošću od 0,1 mg kojim se dolazi do vrijednosti m_2 . Tako odvagani uzorci stavljaju se u sušionik nakon čega se sa svake petrijeve zdjelice miče satno staklo i suši odvojeno. Vrijeme sušenja bi također trebalo biti ograničeno postizanjem nepromijenjene mase. Postojanost mase definira se kao promjena koja ne prelazi 1 mg tijekom daljnjeg sušenja od 60 min na istoj temperaturi. Kako je pored ovoga u normi dano i uobičajeno vrijeme trajanja sušenja (2 do 3 sata) uzorci su u skladu s tim sušeni 150 min. Po isteku 2 i pol sata, a prije nego su uzorci premješteni iz sušionika u eksikator na petrijeve zdjelice se stavljaju satna stakla kako bi se onemogućilo skupljanje vlage za vrijeme boravka uzoraka u laboratorijskoj atmosferi pošto su biogoriva sitne granulacije vrlo higroskopna. Nakon što se osušeni uzorci ohlade na sobnu temperaturu provodi se postupak vaganja s točnošću od 0,1 mg kojim se dolazi do vrijednosti m_3 .



Slika 9. Sušenje uzoraka u sušioniku (lijevo) i vaganje osušenog uzorka (desno)

Sušionik u kojemu se provodi postupak samog sušenja mora održavati temperaturu na vrijednosti od 105 ± 2 °C, a broj izmjena zraka unutar jednog sata treba biti između 3 i 5. Brzina strujanja zraka bi trebala biti takva da ne dolazi do pomicanja čestica uzoraka raspoređenih unutar petrijevih zdjelica.

Sadržaj vlage (maseni postotak) određuje se računanjem prema izrazu (2)

$$M_{\text{ad}} = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \cdot 100 \quad (2)$$

gdje je: m_1 - masa prazne petrijeve zdjelice i satnog stakla, g
 m_2 - masa petrijeve zdjelice sa satnim staklom i uzorkom čvrstog biogoriva (sječke) prije sušenja, g
 m_3 - masa petrijeve zdjelice sa satnim staklom i uzorkom čvrstog biogoriva (sječke) nakon sušenja, g

a M_{ad} predstavlja maseni udio vlage u analiziranom uzorku na osnovi suh na zraku (engl. *air dried/as analysed*). Suh na zraku je analitička osnova uzorka nakon postupka sušenja (u pripremi uzoraka) i eventualnog određivanja sadržaja grube vlage (što ovdje nije provedeno).

Što se tiče ograničenja količine, odnosno mase uzorka koji se suši u petrijevoj zdjelici definiran je tlak koji u slučaju ravnomjerno raspodijeljenog uzorka na dno zdjelice ne smije prelaziti $0,2 \text{ g/cm}^2$. Ako se uzme u obzir dozvoljeni tlak i površina zdjelice čiji promjer nije manji od 9 cm, dolazi se do zaključka kako bi se mogla sušiti i do 10 puta veća masa uzorka, tj. 10 g u jednoj zdjelici.

Također, potrebno je provesti minimalno dva određivanja sadržaja vlage na jednom ispitnom uzorku. Ponovljivost (engl. *repeatability*) se odnosi na dozvoljeno odstupanje rezultata uzastopnih mjerenja iste mjerene veličine (sadržaja vlage u ovom slučaju) izvršenih u istom laboratoriju, od strane istog ispitivača te s istom ispitnom opremom na reprezentativnim uzorcima istog analitičkog uzorka. Dobiveni rezultati se ne bi smjeli razlikovati za više od 0,2 % od ukupne vrijednosti. Obnovljivost (engl. *reproducibility*) za ovu metodu određivanja sadržaja vlage zbog varljive prirode čvrstih biogoriva nije jasno određena.

Slika 10 prikazuje uzorke svih vrsta sječke (Tablica 1) nakon provedenog postupka sušenja i određivanja sadržaja vlage M_{ad} .



Slika 10. Osušeni uzorci

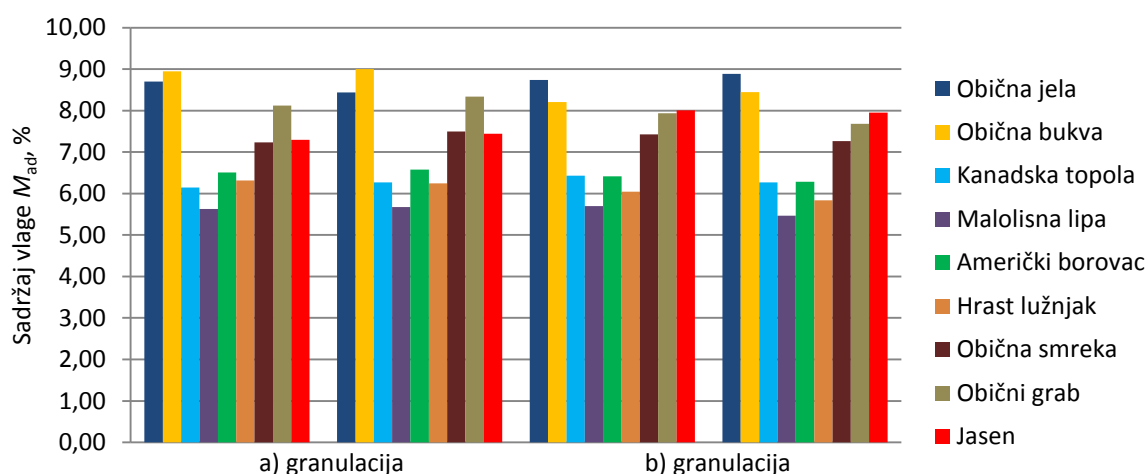
2.2.1.1. Rezultati određivanja sadržaja vlage

U Tablica 4 prikazani su dobiveni rezultati (srednje vrijednosti) određivanja sadržaja vlage zajedno s odstupanjima. Svakoj od granulacija sadržaj vlage je određen dva puta, dakle iza svake vrijednosti u lijevom stupcu rezultata unutar tablice stoje dva postupka određivanja vlažnosti, a razlika između njih dana je u zadnjem stupcu tablice. Iako neka odstupanja prelaze graničnu vrijednost od 0,2 % (prema normi) ta prekoračenja nisu značajna i ovdje se mogu zanemariti. Srednja ponovljivost svih (36) mjerenja iznosi 0,16 % što se može smatrati dobrim rezultatom. Prosječna vlažnost svih uzoraka iznosi 7,21 %.

Tablica 4. Sadržaj vlage u uzorcima drvne sječke

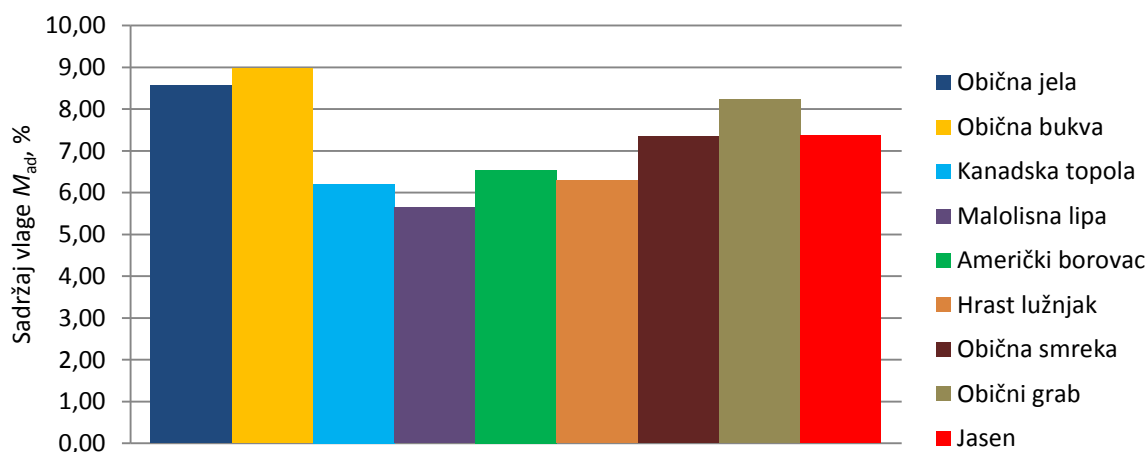
	Vrsta drvne sječke	Oznaka uzorka	Vlaga M_{ad} , srednje vrijednosti, %		Odstupanje (ponovljivost), %
1.	Obična jela	5	a)	8,57	0,26
			b)	8,81	0,15
2.	Obična bukva	7	a)	8,98	0,05
			b)	8,33	0,24
3.	Kanadska topola	15	a)	6,21	0,12
			b)	6,35	0,17
4.	Malolisna lipa	16	a)	5,65	0,05
			b)	5,58	0,23
5.	Američki borovac	17	a)	6,54	0,07
			b)	6,35	0,14
6.	Hrast lužnjak	18	a)	6,28	0,07
			b)	5,94	0,21
7.	Obična smreka	22	a)	7,36	0,27
			b)	7,35	0,17
8.	Obični grab	24	a)	8,23	0,22
			b)	7,81	0,26
9.	Jasen	25	a)	7,37	0,14
			b)	7,98	0,05
	Prosjek			7,21	0,16

Slika 11 prikazuje vrijednosti rezultata svih mjerenja (ti podaci nisu dani u Tablica 4 već njihove srednje vrijednosti). Razlike dobivenih vrijednosti između granulacija nisu sasvim očekivane, a rezultati su približno isti bez obzira na granulaciju pojedine vrste drva. Od rezultata se očekivalo da pokažu kako se zbog razlika u dodirnim površinama između granulacija više vlage zadržava u uzorcima sječke krupnijih čestica, međutim taj je pokazatelj ovdje izostao.



Slika 11. Sadržaj vlage u uzorcima drvene sječke

Slika 12 grafički prikazuje srednje vrijednosti sadržaja vlage uzoraka granulacija od 3,15 mm do 8,0 mm jer će se upravo ta granulacija koristiti kod određivanja svih bitnih parametara u nastavku. Graf izgleda gotovo identično i kada prikazuje srednje vrijednosti vlažnosti svih granulacija. Možda je potrebno podsjetiti kako se kod obične smreke (Tablica 1) granulacije ne podudaraju s onima ostalih vrsta drva, međutim to je na Slika 12 nevažno jer su sadržaji vlage svih vrsta drva prikazani za isti raspon dimenzija čestica sječke (3,15 mm – 8,0 mm).



Slika 12. Srednje vrijednosti sadržaja vlage uzoraka granulacije 3,15 mm – 8,0 mm

2.2.2. Određivanje sadržaja pepela (HRN EN 14775:2010 [10])

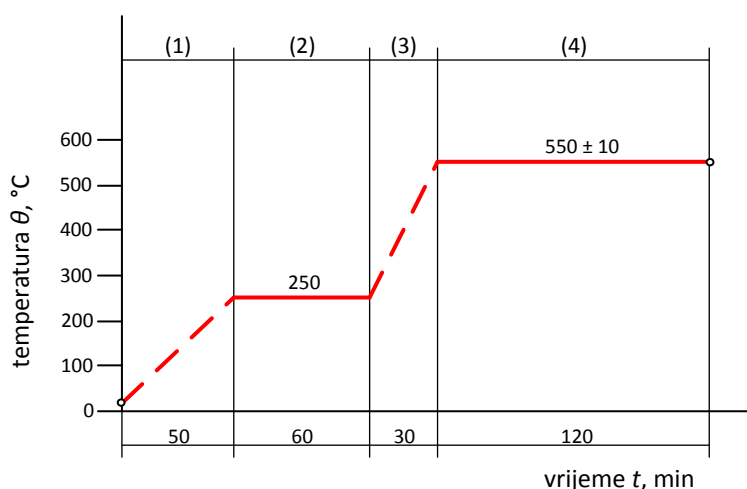
Postupak određivanja sadržaja pepela u čvrstim biogorivima, odnosno uzorcima drvene sječke u ovom slučaju, provodi se na način opisan u nastavku, a prema gore navedenoj normi.

Nakon što je porculanska ladica (uglavnom nekoliko njih) oprana i osušena, žari se (prazna) u prethodno zagrijanoj peći na 550 ± 10 °C tijekom 60 minuta. Zatim se odlaže nekoliko (< 10) minuta na termootpornu podlogu (vrata peći) te se hvataljkom prenosi u eksikator bez desikanta gdje se hladi do sobne temperature. Ladica se nakon žarenja i hlađenja izvaže s točnošću od 0,1 mg, a očitana vrijednost m_1 zapiše.



Slika 13. Žarenje ladica (lijevo), hlađenje u eksikatoru (sredina) i vaganje (desno)

Nakon što je praznoj ladici poznata masa, pažljivo se odvaže (minimalno) 1 g uzorka (dodaje se žličicom) koji se ravnomjerno nanese ili protresanjem ladice poravna u jednolik sloj cijelom površinom dna ladice poslije čega se također provede postupak vaganja (ladice i uzorka) s točnošću od 0,1 mg kojim se dolazi do vrijednosti m_2 . Ladica s uzorkom se zatim postavlja u hladnu (na sobnoj temperaturi) mufolnu peć nakon čega se podiže temperatura određenom brzinom u danim intervalima (Slika 14). Početni interval (1) traje 50 min, a u njemu je potrebno podići temperaturu od sobne do temperature iznosa 250 °C. Brzina zagrijavanja uzorka u tom intervalu kreće se od 4,5 do 7,5 °C/min. Kako mufolna peć korištena u ispitivanjima nema opciju zadavanja koeficijenta smjera pravca, temperatura je ručno podizana i to za približno 50 °C svakih 10 min (~ 5 °C/min). Nakon prvih 50 min i postignute temperature od 250 °C započinje drugi interval (2) koji traje 60 min i tijekom kojega ne dolazi do promjene temperature, ali dolazi do isparavanja lakohlapivih komponenti uzorka. Po isteku drugog nastupa treći interval (3) u trajanju od 30 min. Tijekom trećeg intervala temperatura se podiže od 250 °C na 550 ± 10 °C i to za približno 100 °C svakih 10 min (~ 10 °C/min). Četvrti interval (4) traje 120 min i tijekom njega temperatura ostaje nepromijenjena.



Slika 14. Temperaturni profil žarenja

Nakon završenog žarenja, ladica i njen sadržaj (pepeo) postupno se hlade do sobne temperature i to tako da se ladica najprije ostavi na vratima peći nekoliko (< 10) minuta kako bi se izbjeglo pucanje ladice, a zatim se odloži na termootpornu podlogu ili izravno u eksikator bez desikanta gdje se hladi do okolišne/sobne temperature. Po postizanju sobne temperature izvaže se ladica s pepelom te se zabilježi dobivena vrijednost m_3 .



Slika 15. Uzorci sječke prije žarenja (lijevo), pepeo nakon žarenja (sredina) i vaganje pepela (desno)

Potrebno je napomenuti kako se pranje porculanskih ladica provodi standardnim deterdžentom za suđe nakon čega se ladice ispiru demineraliziranom vodom proizvedenom u laboratoriju za vodu, gorivo i mazivo (FSB). Osim toga, prilikom svakog postupka žarenja korištene su četiri ladice, s isto toliko različitih uzoraka, (Tablica 1).

Sadržaj pepela (maseni postotak) određuje se računanjem prema izrazu (3)

$$A_{\text{ad}} = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \cdot 100 \quad (3)$$

gdje je: m_1 - masa prazne ladice, g
 m_2 - masa ladice i uzorka čvrstog biogoriva (sječke), g
 m_3 - masa ladice i pepela, g

a A_{ad} predstavlja maseni udio pepela u analiziranom uzorku na osnovi suh na zraku (engl. *air dried*).

Sam proces žarenja uzorka traje 260 min, odnosno 4 sata i 20 min, a što se tiče ograničenja količine uzorka koji se žari u ladici definiran je tlak koji u slučaju ravnomjerno raspodijeljenog uzorka na dno ladice ne smije prelaziti $0,1 \text{ g/cm}^2$. Ako se uzme u obzir masa uzorka od 1 g proizlazi da površina dna ladice ne bi smjela biti manja od 10 cm^2 , što je u ispitivanjima i zadovoljeno.

Također, potrebno je provesti minimalno dva određivanja sadržaja pepela na jednom ispitnom uzorku. Ponovljivost (engl. *repeatability*) se odnosi na dozvoljeno odstupanje rezultata uzastopnih mjerenja iste mjerene veličine (sadržaja pepela u ovom slučaju), ali ne istovremeno, do čijih se rezultata došlo u istim mjernim uvjetima (isti: mjerni postupak, ispitivač, uvjeti, mjesto, uzorak i kratki vremenski razmak) dok je obnovljivost (engl. *reproducibility*) dozvoljeno odstupanje rezultata uzastopnih mjerenja iste mjerne veličine u promijenjenim mjernim uvjetima, odnosno okolnostima (mjerno načelo, metoda, ispitivač, mjesto, vrijeme). Tablica 5 prikazuje dozvoljena odstupanja (ponovljivost i obnovljivost) za cijeli raspon mogućih sadržaja pepela.

Tablica 5. Prihvatljivost rezultata na istoj osnovi [10]

Sadržaj pepela, %	Maksimalno prihvatljivo odstupanje rezultata na istoj osnovi, %	
	Isti laboratorij (ponovljivost)	Različiti laboratoriji (obnovljivost)
< 10	0,2	0,3
≥ 10	2 od srednje vrijednosti	3 od srednje vrijednosti

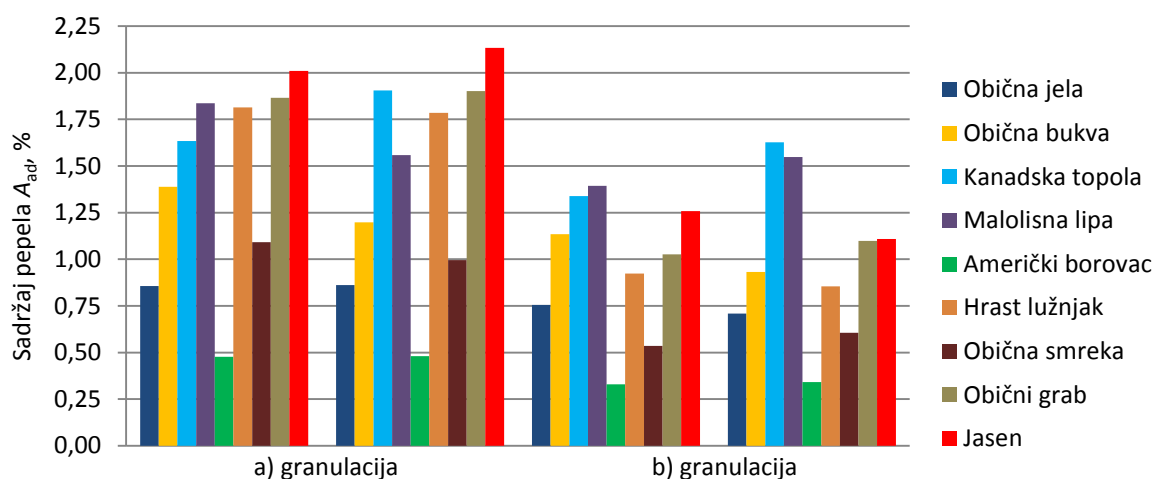
2.2.2.1. Rezultati određivanja sadržaja pepela

Tablica 6 prikazuje dobivene rezultate određivanja sadržaja pepela (srednje vrijednosti) zajedno s odstupanjima. Svakoj od granulacija, isto kao i kod određivanja sadržaja vlage, sadržaj pepela je određen dva puta, dakle iza svake vrijednosti u lijevom stupcu rezultata unutar tablice stoje dva postupka određivanja pepela, a razlika između njih dana je u zadnjem stupcu tablice. Iako neka odstupanja prelaze graničnu vrijednost od 0,2 % (prema normi) (Tablica 5) za sadržaj pepela ispod 10 % ta prekoračenja nisu značajna i ovdje se mogu zanemariti. Srednja ponovljivost svih (36) mjerenja iznosi 0,12 %, a prosječni sadržaj pepela svih uzoraka iznosi 1,20 %.

Tablica 6. Sadržaj pepela u uzorcima drvene sječke

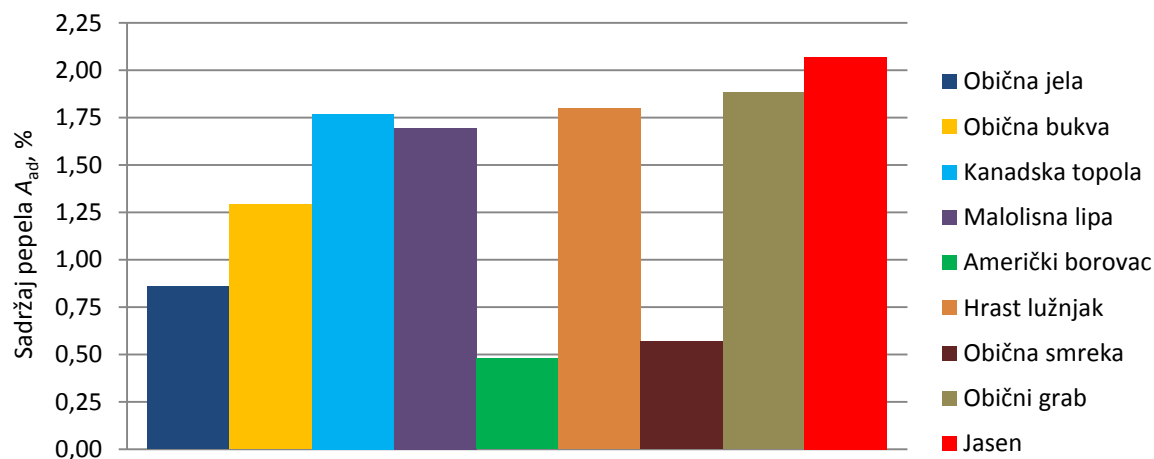
	Vrsta drvene sječke	Oznaka uzorka	Pepeo A_{ad} , srednje vrijednosti, %		Odstupanje (ponovljivost), %
1.	Obična jela	5	a)	0,86	0,01
			b)	0,73	0,05
2.	Obična bukva	7	a)	1,29	0,19
			b)	1,03	0,20
3.	Kanadska topola	15	a)	1,77	0,27
			b)	1,48	0,29
4.	Malolisna lipa	16	a)	1,70	0,28
			b)	1,47	0,15
5.	Američki borovac	17	a)	0,48	0,00
			b)	0,34	0,01
6.	Hrast lužnjak	18	a)	1,80	0,03
			b)	0,89	0,07
7.	Obična smreka	22	a)	1,04	0,10
			b)	0,57	0,07
8.	Obični grab	24	a)	1,88	0,03
			b)	1,06	0,07
9.	Jasen	25	a)	2,07	0,12
			b)	1,18	0,15
Prosjek				1,20	0,12

Slika 16 prikazuje vrijednosti rezultata svih (36) mjerenja (ti podaci nisu dani u Tablica 6 već njihove srednje vrijednosti). Razlike dobivenih vrijednosti između granulacija možda nisu očekivane jer se kao logično nameće da će količina pepela biti ista bez obzira koje veličine ili granulacije je drvo (sječka) koje izgara. Međutim, ako se uzme u obzir da sitnija granulacija može sadržavati ili sadržava određeni udio kore, a prema [11] drvo s korom, odnosno sama kora ima najveći udio pepela među krutim biogorivima, dobiveni rezultati dobivaju logičnu pozadinu.



Slika 16. Sadržaj pepela u uzorcima drvene sječke

Slika 17 grafički prikazuje srednje vrijednosti sadržaja vlage uzoraka manje granulacija jer će se upravo ta granulacija (3,15 mm – 8,0 mm) koristiti kod određivanja svih bitnih parametara u nastavku (od ogrjevnosti nadalje). Također, kao i kod određivanja sadržaja vlage granulacije obične smreke (Tablica 1) se ne podudaraju s onima ostalih vrsta drva, ali to sa grafom na Slika 17 prestaje biti važno jer su sadržaji pepela svih vrsta drva prikazani za isti raspon dimenzija čestica sječke (3,15 mm – 8,0 mm).

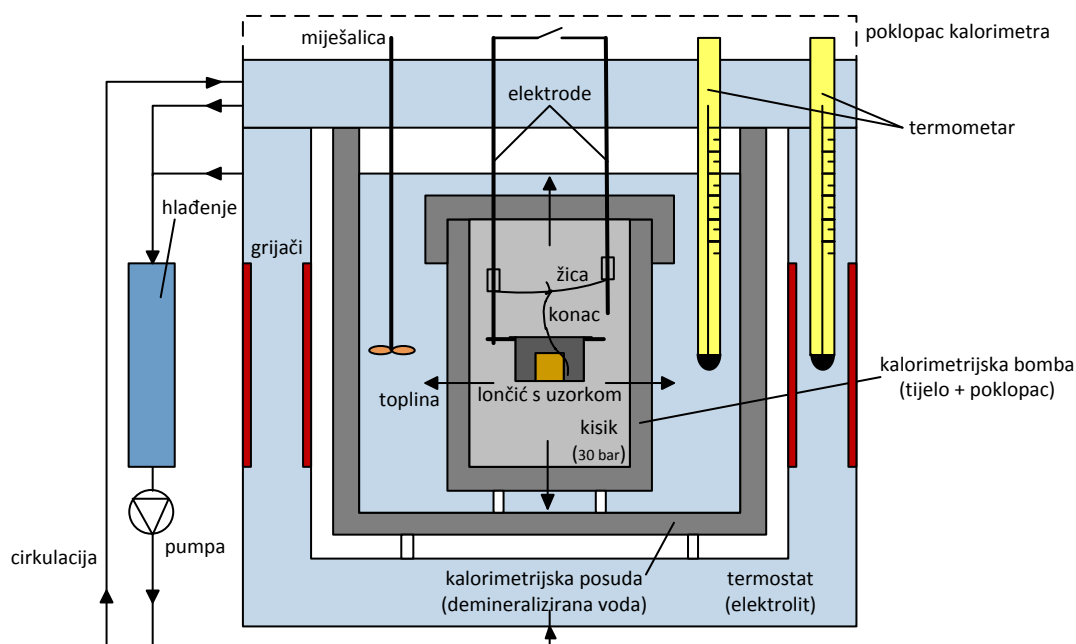


Slika 17. Srednje vrijednosti sadržaja pepela uzoraka granulacije 3,15 mm – 8,0 mm

2.2.3. Određivanje ogrjevne vrijednosti (HRN EN 14918:2010 [12])

U svrhu određivanja ogrjevne vrijednosti uzoraka drvene sječke korišten je adijabatski kalorimetar s kalorimetrijskom bombom. Kod adijabatskog kalorimetra nema izmjene topline između kalorimetrijske bombe i aktivne termostatirajuće izolacije (obloge za hlađenje/grijanje u obliku vodene košuljice koja okružuje sustav s vanjske strane).

Izmjena topline događa se uslijed temperaturnih razlika pa bi u idealnom (teorijskom) slučaju temperatura cijele vanjske površine kalorimetrijske posude trebala biti ujednačena i tijekom cijelog procesa usklađena s također ujednačenom temperaturom unutrašnje stijenke termostata. Bez temperaturne razlike, tj. s toplinskim tokom jednakim nuli, nema izmjene topline između kalorimetrijske posude i termostatirajuće izolacije. Međutim, ipak će postojati lagani porast temperature (vode) unutar kalorimetrijske posude uzrokovan miješanjem vode u posudi, izvorom paljenja i ostalim toplinskim prebjezima. Postizanje stvarnih adijabatskih uvjeta teško je ostvarivo u praksi, posebno za vrijeme naglog porasta temperature vode unutar kalorimetrijske posude zbog izgaranja uzorka. Izvedba termostata određuje učinkovitost odziva na promjenu temperature unutar sustava kao i razinu nekontrolirane izmjene topline. Slika 18 prikazuje adijabatski kalorimetar s izvedbom termostata kod koje se cirkulacija elektrolita odvija i kroz poklopac dok kod kalorimetra korištenog u ispitivanjima ogrjevnih vrijednosti u nastavku rada termostat okružuje kalorimetrijsku posudu sa samo tri strane.



Slika 18. Pojednostavljeni prikaz adijabatskog kalorimetra s kalorimetrijskom bombom [13], [14]

Prije početka određivanja ogrjevnosti, odnosno bilo kakvog rada s kalorimetrom potrebno je uključiti uređaj i osigurati rashladnu vodu (vodovodna u ovom slučaju) protoka 2 l/min i temperature niže od 19 °C. Nakon što je uređaj proveo najmanje 60 min u takvom stanju (radi termičke stabilizacije) spreman je za korištenje. Podrazumijeva se, naravno, da su ostali podsustavi kalorimetra redovito održavani te da su provedeni svi potrebni testovi i ugađanja, već kako to proizvođač zahtijeva.

Kako bi se za početak odredio toplinski kapacitet sustava c prema izrazu (4) potrebno je spaliti (unutar kalorimetrijske bombe) određenu količinu tvari poznate ogrjevnosti. Ovdje je u tu svrhu korištena benzojeva kiselina ($C_7H_6O_2$) u obliku tableta (Slika 19). Ogrjevna vrijednost benzojeve kiseline H_B iznosi 26456 J/g, a jedna tableta je približne mase 0,5 g. Takve tablete apsorbiraju vlagu tek iznad relativne vlažnosti zraka od 90 % pa ne zahtijevaju nikakvu dodatnu pripremu, odnosno sušenje. Tek nakon određivanja toplinskog kapaciteta sustava moguće je doći do ukupne ogrjevnosti H_U prema izrazu (5)



Slika 19. Benzojeva kiselina u obliku tableta

$$c = \frac{(H_B \cdot m_B) + Q}{\Delta T} \quad (4)$$

$$H_U = \frac{(c \cdot \Delta T) - Q}{m_U} \quad (5)$$

gdje je: c - toplinski kapacitet sustava (vodena vrijednost kalorimetra), J/K

H_B - ogrjevna vrijednost poznate ili standardne tvari (benzojeve kiseline), J/g

m_B - masa poznate tvari (benzojeve kiseline), g

Q - zbroj svih količina vanjske energije (žice i konca), J

ΔT - mjereni temperaturni porast ($T_K - T_P$), °C

H_U - ukupna (kalorimetrijska) ogrjevna vrijednost tvari koja se ispituje (uzorka), J/g

m_U - masa tvari čija se ogrjevna vrijednost ispituje (uzorka), g

Toplinski kapacitet c kalorimetra (sustava) predstavlja kvocijent isporučene energije kalorimetra i razlike temperature koja je uzrokovana dovođenjem topline u kalorimetar. Brojčana vrijednost toplinskog kapaciteta je jednaka količini dovedene topline kada temperatura kalorimetra naraste za 1 K. Toplinski kapacitet i ogrjevna vrijednost određuju se na približno istoj temperaturi [15]. Zbroj svih količina vanjske energije Q odnosi se na energiju oslobođenu izgaranjem žice koja povezuje elektrode i konca kao poveznice između žice i uzorka (unutar lončića) koji se spaljuje (Slika 20).



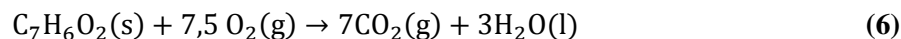
Slika 20. Žica (od nikla) i (pamučni) konac

Nakon što se odvaži (m_B), tableta benzojeve kiseline se stavlja u lončić koji se nalazi u postolju pričvršćenom za jednu od elektroda. Zatim se između elektroda postavlja žica (nikal) za paljenje na način da se na svakoj od elektroda podigne prsten, žica provuče kroz provrte na elektrodama (tako da na drugoj strani bude ~ 5 mm dužine) te se prsteni spuste kako bi žicu držali dovoljno čvrsto. Na taj se način osigurava dobar kontakt između elektroda. Potom se za žicu priveže pamučni konac koji slobodnim krajem pada u lončić i u kontaktu je s tabletom.



Slika 21. Vaganje benzojeve tablete (lijevo) i priprema za spaljivanje (sredina i desno)

Prije zatvaranja bombe dodaje se (pipetom) 1 ml demineralizirane vode (Slika 22). Kako su produkti izgaranja benzojeve tablete samo CO_2 i H_2O (6) nije toliko bitno dodavanje vode (nema stvaranja jakih mineralnih kiselina) kao što će to biti slučaj kod ispitnih uzoraka (sječke) kasnije.



Slika 22. Dodavanje 1 ml demineralizirane vode u bombu (pipeta)

Slijedi spuštanje nosača s gornje slike u tijelo bombe, zatvaranje poklopcem s navojem i zatezanje nepovratnog ventila. Kalorimetrijska bomba je nakon toga spremna za punjenje kisikom. Bomba se puni kisikom visoke čistoće (> 99,9 %) do tlaka od 30 bar (zajedno sa zrakom koji je ostao unutra) kako bi se osiguralo potpuno izgaranje (Slika 23).



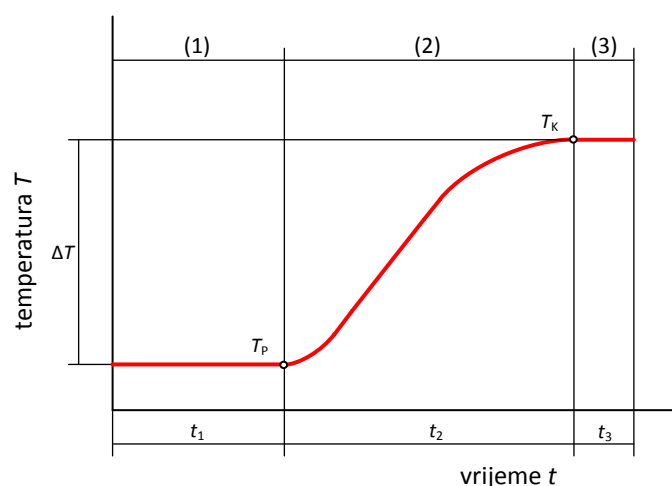
Slika 23. Punjenje kalorimetrijske bombe kisikom (lijevo), tlakovi na boci (sredina) i stanici za punjenje (desno)

Kada je bomba spremna za ispitivanje potrebno je osigurati određenu masu vode zadane temperature unutar kalorimetrijske posude. Prema uputama proizvođača dodaje se 1800 g (ml) demineralizirane vode temperature 25 °C koja se postiže miješanjem hladne demineralizirane i toplije vodovodne vode (pretpostavka je da se tvrdoća vode u posudi dodavanjem male količine tople vode bitno ne narušava). Posuda s vodom se zatim stavlja u kalorimetar, a kalorimetrijska bomba u posudu. Spušta se poklopac kalorimetra i započinje ispitivanje (zeleni lampica) (Slika 24). Od tog trenutka počinje stabilizacija, tj. uravnoteženje temperatura demineralizirane vode u posudi i elektrolita s natrijevim karbonatom (otopljeni Na_2CO_3 u demineraliziranoj vodi) u termostatu koji okružuje posudu (Slika 18). Svrha adijabatske izolacije, tj. termostata je sprječavanja toplinskih gubitaka iz posude s vodom te održavanje ispitnog procesa neovisnim o utjecajima iz okoline.



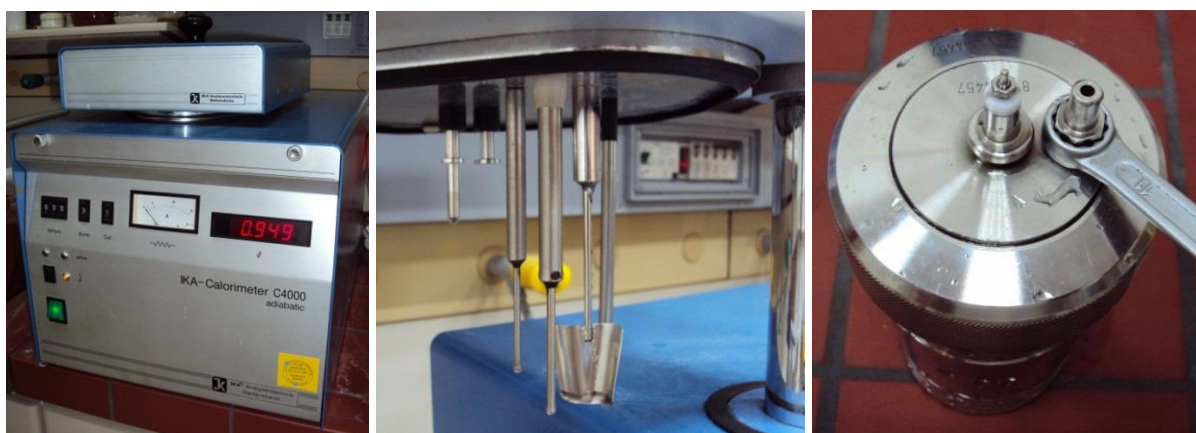
Slika 24. Priprema kalorimetrijske vode (lijevo), bomba unutar posude (sredina) i kalorimetar nakon zatvaranja poklopca (desno)

Temperatura koja se može očitati na zaslonu kalorimetra govori koliko je odstupanje temperature vode unutar kalorimetrijske posude od idealne. Nakon što temperatura elektrolita u termostatu postigne vrijednost (grijanjem ili hlađenjem) vode u kalorimetrijskoj posudi unutar dovoljne točnosti može se reći kako je osiguran adijabatski uvjet (nema izmjene topline). Taj stabilizacijski period (1) (Slika 25) traje oko 10 min za spaljivanje tablete benzojeve kiseline i oko 7 min kod spaljivanja uzoraka drvene sječke (t_1), naravno, što se korištenog kalorimetra tiče. Nakon postignute stabilizacije (adijabatskih uvjeta) kalorimetar daje zvučni signal za vrijeme kojega je potrebno zapisati vrijednost temperature sa zaslona (T_P) i pritisnuti tipku za paljenje (uključuje se žuta lampica) (Slika 26). Izgaranje unutar kalorimetrijske bombe može se pratiti na zaslonu preko porasta temperature ΔT (od T_P do T_K). Kako temperatura vode u posudi uslijed izgaranja uzorka čija se ogrjevna vrijednost ispituje raste, raste i temperatura vode u termostatu (kako bi se što bolje simulirali adijabatski uvjeti, odnosno kako bi se izmijenila što je moguće manja količina topline). Taj (glavni) (2) period (od početka izgaranja do ponovne stabilizacije termostata i kalorimetrijske vode na nekoj višoj temperaturnoj razini (T_K) traje oko 14 min za benzojevu kiselinu i oko 13 min kod spaljivanja drvene sječke (t_2) nakon čega se kalorimetar ponovno oglašava zvučnim signalom što znači da je ispitivanje gotovo. Zapisuje se vrijednost temperature T_K i kalorimetar se otvara. Prosječni temperaturni porast ΔT za vrijeme trajanja drugog perioda u ispitivanjima obavljenima u sklopu ovog rada iznosi oko 1,4 °C kod benzojeve kiseline i oko 2 °C kod drvnih uzoraka. Vrijeme trajanja prvog i drugog perioda, tj. od zatvaranja do otvaranja kalorimetra ($t_1 + t_2$) traje 20-ak min.



Slika 25. Temperaturni profil (adijabatskog) kalorimetra [13]

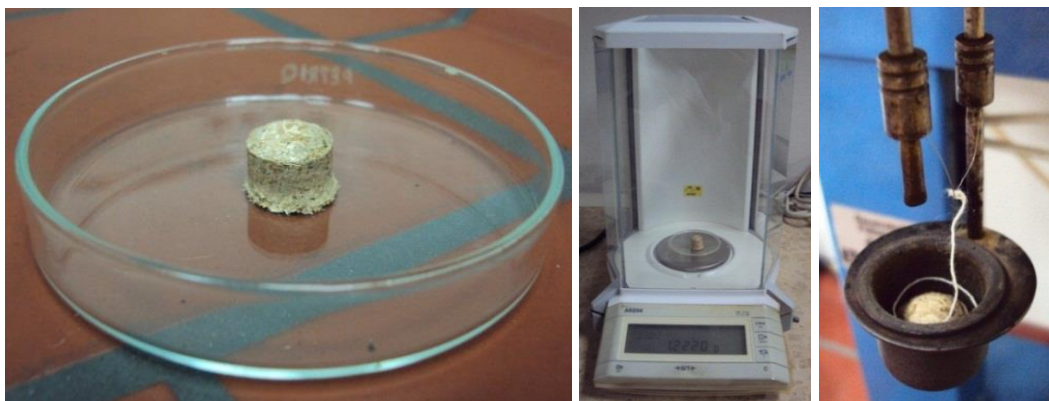
Kako bi se trenutne temperature što točnije odredile u kalorimetrijskoj se posudi, nakon zatvaranja kalorimetra, nalaze dva termometra i miješalice za što ravnomjernije zagrijavanje vode. Osim toga, poklopac kalorimetra sadrži i termometar za mjerenje temperature termostatske vode te kontakte za provođenje električne energije do kalorimetrijske bombe (Slika 26).



Slika 26. Kalorimetar tijekom izgaranja (lijevo), poklopac kalorimetra (sredina) i otpuštanje nepovratnog ventila (desno)

Po završetku (nakon što je poznata temperaturna razlika) ispitivanja kalorimetrijska bomba se vadi iz posude s vodom te se pažljivo otvara nepovratni ventil kako bi se tlak u bombi izjednačio s okolišnim prije skidanja poklopca. Bomba se rastavlja, a unutrašnjost ispire (čisti) i suši. Tableta benzojeve kiseline se spaljuje sa svrhom određivanja toplinskog kapaciteta sustava svaki put nakon ponovnog uključivanja kalorimetra, odnosno nakon što je kalorimetar bio isključen (jednom dnevno).

Iako je u prethodnih nekoliko redaka opisana procedura dobivanja toplinskog kapaciteta sustava c , identičan postupak primjenjuje se i kod određivanja ogrjevnosti uzoraka (drvne sječke) H_U . Identičan postupak podrazumijeva i isti format predmeta izgaranja, odnosno tabletu, koja se dobiva tabletiranjem tj. prešanjem. Nakon što se grubo odvaži 1 g uzorka, isti se žličicom dodaje u prešu (7) gdje se formira tableta koja se ponovno (precizno) izvaži (m_U) i stavlja u lončić. Postupanja koja slijede ista su kao i kod izgaranja benzojeve kiseline.



Slika 27. Tableta drvne sječke (lijevo), vaganje (sredina) i priprema za izgaranje (desno)

U tijeku daljnjih ispitivanja ogrjevnosti (nakon što je poznat c) potrebno je između svakog postupka izvaditi posudu s vodom iz kalorimetra te provjeriti temperaturu i količinu (masu) vode. To podrazumijeva odlaganje posude na vagu. Kako temperatura vode u posudi poslije svakog spaljivanja poraste (i do $2\text{ }^{\circ}\text{C}$) potrebno je zamijeniti određenu količinu iste s hladnijom (demineraliziranom) vodom kako bi se postigla temperatura od $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, odnosno temperatura što bliža toj vrijednosti (termometar). Masa vode u posudi ostaje na vrijednosti od $1800 \pm 0,5\text{ g}$. Osim navedenih provjera mase i temperature vode bitno je spomenuti kako se tijekom ispitivanja ogrjevnosti (tabletirane drvne sječke) nakon spaljivanja svake tablete pipetom iz bombe izvlači kapljevina (kiseline) nastala otapanjem prvenstveno SO_2 i NO_x iz dimnih plinova (Slika 28) (samo u slučaju da je izgaranje bilo potpuno). Kvaliteta ili potpunost (dobrota) izgaranja provjerava se vizualnim putem i ako se uoče neizgoreni ostaci tablete ispitivanje je potrebno ponoviti. Ti se sumporni i dušični spojevi otapaju u vodi (1 ml demineralizirane) koja je pipetom dodana u bombu prije ispitivanja. Osim dušika i sumpora iz goriva, određena količina dušika iz zraka koji je ostao u bombi prije punjenja kisikom također sudjeluje u reakciji. Otapanjem nastaju sumporna (H_2SO_4) i dušična (HNO_3) kiselina čime se oslobađa dodatna količina topline pošto se radi o reakcijama egzotermnog karaktera.



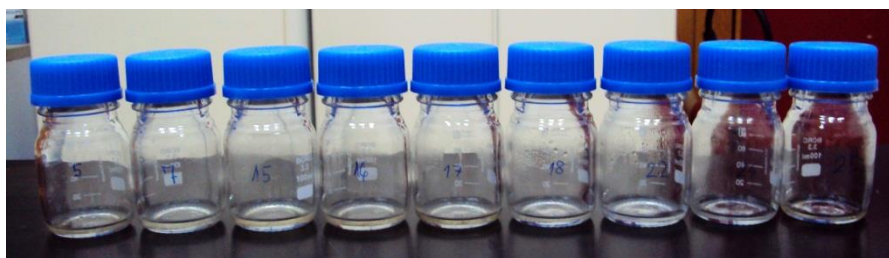
Slika 28. Unutrašnjost kalorimetrijske bombe prije (lijevo) i nakon izgaranja (desno)

Naravno, dolazi i do otapanja CO_2 pa se time stvara ugljična kiselina, ali kako reakcija stvaranja ugljične kiseline (H_2CO_3) nije egzotermne naravi utjecaj ove kiseline nije od velikog značaja za daljnju analizu.

Da bi se od ukupne, odnosno one koja se određuje kalorimetrom (kalorimetrijske) H_U došlo do gornje ogrjevne vrijednosti H_g potrebno je od dobivene vrijednosti oduzeti količinu topline koja je oslobođena stvaranjem kiselina unutar kalorimetrijske bombe, tj. treba uzeti u obzir utjecaj dušika (N) i sumpora (S), a što se može provesti na više načina. Ovdje će se prikazati samo dva:

- 1) titracija natrijevim hidroksidom (NaOH 0,1 N),
- 2) izračunavanje iz poznatog masenog udjela sumpora i dušika.

Za prvi način potrebno je nakon svakog (potpunog) izgaranja pipetom prebaciti kapljeviti sadržaj iz unutrašnjosti kalorimetrijske bombe (Slika 28) u prikladne staklene bočice (Slika 29). Iako bi se sadržaj bombe trebao u potpunosti isprati demineraliziranom vodom što bi u konačnici rezultiralo dobivanjem preciznijih rezultata ovdje se tomu nije pridavala pretjerana pažnja pa je prebačeni sadržaj jednak samo količini kiseline koja je mogla biti zahvaćena pipetom.



Slika 29. Kiseline svih uzoraka nakon izgaranja

Obje će se metode prikazati u nastavku, a titracija će poslužiti samo kao kontrola u slučaju određivanja gornjih ogrjevnih vrijednosti nekoliko ispitnih uzoraka nakon izračunavanja utjecaja dušika i sumpora preko njihovih (poznatih) masenih udjela.

2.2.3.1. Gornja i donja ogrjevna vrijednost

Prema definiciji ogrjevna vrijednost goriva označava količinu oslobođene topline pri potpunom izgaranju jedinične mase (ili količine) goriva kada se dimni plinovi ohlade na temperaturu s kojom su gorivo i zrak dovedeni u ložište (25 °C). Svojstvo je goriva i ne ovisi o tome izgara li gorivo u čistom kisiku ili zraku s većim ili manjim faktorom pretička zraka λ , ali izgaranje mora biti potpuno [16]. Najčešće se izražava kao donja ogrjevna vrijednost (H_d) koja se od gornje (H_g) razlikuje za količinu latentne topline isparavanja (kondenzacije) vodene pare iz dimnih plinova, koja nastaje iz sadržaja vlage i vodika u gorivu. Dakle glavna razlika između gornje i donje ogrjevnosti određena je pojavnim oblikom vodene pare u dimnim plinovima tj. hoće li se ona manifestirati kao kapljevita ili parovita faza hlađenjem dimnih plinova (na vrijednost početne temperature).

Ogrjevna vrijednost je energija koja se dobiva promjenom unutarnje energije (izgaranje pri konstantnom volumenu) ili promjenom entalpije (izgaranje pri konstantnom tlaku). Razlika između promjene entalpije ($\Delta H = H_2 - H_1$) i promjene unutarnje energije ($\Delta U = U_2 - U_1$) jednaka je radu koji se dobije izgaranjem pri konstantnom tlaku (7) (indeks 2 označava stanje nakon, a indeks 1 stanje prije izgaranja). Volumni rad kod krutih i kapljevitihih frakcija nakon izgaranja se može zanemariti. Za plinovite komponente se može koristiti jednadžba stanja idealnog plina i tada vrijedi izraz (8), [15].

$$(\Delta H) - (\Delta U) = p \cdot (V_2 - V_1) = p\Delta V \quad (7)$$

$$(\Delta H) - (\Delta U) = (n_2 - n_1) \cdot RT = \Delta nRT \quad (8)$$

gdje je: V - ukupni volumen, m³
 H - entalpija, J
 U - unutarnja energija, J
 R - opća (molarna) plinska konstanta, 8314 J/(kmol·K)
 T - referentna (termodinamička) temperatura, K
 n_1 - količina tvari plinovitih produkata prije izgaranja, kmol
 n_2 - količina tvari plinovitih produkata nakon izgaranja, kmol

Ovisnost energije o volumenu i entalpije o tlaku dana je definicijskim izrazima (9) i (10) prema [17].

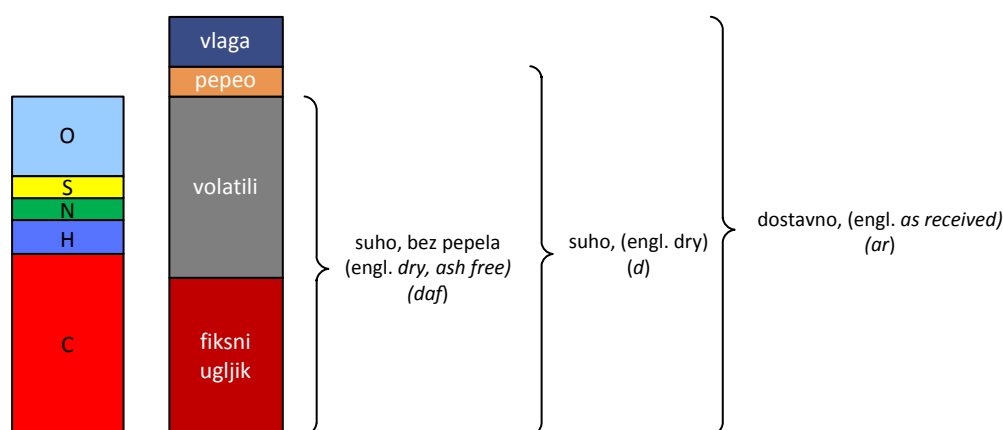
$$u = u(\vartheta, v) \quad (9)$$

$$h = h(\vartheta, p) \quad (10)$$

Unutarnja energija se može izraziti jednadžbom (9) koja predstavlja kaloričku jednadžbu stanja homogene tvari dok se za specifičnu entalpiju homogene tvari može napisati formalna funkcijska veza (10). Promjena unutarnje energije, odnosno entalpije ovisi o temperaturi i specifičnom toplinskom kapacitetu pri konstantnom volumenu c_v (za unutarnju energiju) i konstantnom tlaku c_p (za entalpiju) koji u konačnici također ovise o temperaturi, [17].

Gornja se ogrjevna vrijednost dobiva, odnosno izražava kao ogrjevna vrijednost pri konstantnom volumenu ($H_{g,v}$) ili pri konstantnom tlaku ($H_{g,p}$) ovisno o tome radi li se o krutim ili kapljevitim (konstantan volumen) odnosno plinovitim gorivima (konstantan tlak) [18]. Donja se ogrjevna vrijednost također može podijeliti na onu pri konstantnom volumenu ($H_{d,v}$) i pri konstantnom tlaku ($H_{d,p}$). Konstantan volumen odnosi se na zatvorenu kalorimetrijsku bombu tijekom izgaranja.

Pored navedenih podjela važnu ulogu u klasificiranju ogrjevnih vrijednosti, ali i raznih drugih parametara npr. udjela pojedinih kemijskih elemenata u gorivu, imaju različite baze, osnove ili stanja pomoću kojih se mogu izražavati rezultati (Slika 30).



Slika 30. Različita stanja, baze ili osnove za izražavanje rezultata [19]

Osim dostavnog, suhog (bez vlage) i suhog stanja bez pepela postoji naravno i analizirano stanje (osnova uzoraka koji se ovdje ispituju).

Tablica 7 prikazuje formule za pretvorbu rezultata iz dane u željenu bazu. Za preračunavanje je potrebno poznavati sadržaje vlage i pepela na pojedinoj osnovi.

Tablica 7. Pretvorba analitičkih rezultata iz jedne osnove u drugu [20]

Dana baza/stanje/osnova	Željena baza/stanje/osnova			
	Analizirano (engl. <i>as analysed</i>) (<i>air dried</i>) (<i>ad</i>)	Dostavno (engl. <i>as received</i>) (<i>ar</i>)	Suho (engl. <i>dry</i>) (<i>d</i>)	Suho, bez pepela (engl. <i>dry, ash free</i>) (<i>daf</i>)
Analizirano (engl. <i>as analysed</i>) (<i>air dried</i>) (<i>ad</i>)		$\frac{100 - M_{ar}}{100 - M_{ad}}$	$\frac{100}{100 - M_{ad}}$	$\frac{100}{100 - (M_{ad} + A_{ad})}$
Dostavno (engl. <i>as received</i>) (<i>ar</i>)	$\frac{100 - M_{ad}}{100 - M_{ar}}$		$\frac{100}{100 - M_{ar}}$	$\frac{100}{100 - (M_{ar} + A_{ar})}$
Suho (engl. <i>dry</i>) (<i>d</i>)	$\frac{100 - M_{ad}}{100}$	$\frac{100 - M_{ar}}{100}$		$\frac{100}{100 - A_d}$
Suho, bez pepela (engl. <i>dry, ash free</i>) (<i>daf</i>)	$\frac{100 - (M_{ad} + A_{ad})}{100}$	$\frac{100 - (M_{ar} + A_{ar})}{100}$	$\frac{100 - A_d}{100}$	

Jasno je da će ogrjevna vrijednost biti veća što je udio vlage manji jer će se dio oslobođene topline trošiti na njeno isparavanje. Osim vlage najveći utjecaj na iznos ogrjevnje vrijednosti šumske biomase imaju kemijski sastav, gustoća i zdravost drva, [3].

2.2.3.2. Titracija natrijevim hidroksidom (NaOH 0,1 N)

Kako bi se odredila gornja ogrjevna vrijednost pri konstantnom volumenu (11) nekog (vlažnog) uzorka potrebno je provesti titraciju opisanu u nastavku te izračunati potrebne iznose toplina prema (12) i (13). Stvaranje dušične kiseline u količini od 1 mmol oslobađa 60 J topline i najviše ovisi o temperaturi izgaranja i sadržaju dušika u gorivu dok stvaranje 1 mmol sumporne kiseline odaje 302 J topline (Tablica 8), [12].

$$H_{g,v,m} = \frac{(c \cdot \Delta T) - Q - Q_{N,S} - Q_{S,add.}}{m_U} \quad (11)$$

$$Q_{N,S} = 6 \cdot V \quad (12)$$

$$Q_{S,add.} = 57 \cdot w(S)_{ad} \cdot m_U \quad (13)$$

- gdje je: c - toplinski kapacitet sustava (vodena vrijednost kalorimetra), J/K
 ΔT - mjereni temperaturni porast ($T_K - T_P$), K
 Q - zbroj svih količina vanjske energije (žice i konca), J
 $Q_{N,S}$ - količina topline oslobođena formiranjem dušične i sumporne kiseline, J
 $Q_{S,add.}$ - korekcija oslobođene topline zbog nastajanja sumporne kiseline, J
 m_U - masa tvari čija se ogrjevna vrijednost ispituje (uzorka), g
 $H_{g,v,m}$ - gornja ogrjevna vrijednost vlažnog uzorka pri konstantnom volumenu, J/g
 V - volumen utrošene lužine (NaOH 0,1 N) za neutralizaciju kiseline, ml
 $w(S)_{ad}$ - maseni udio sumpora u gorivu, %

Dio topline oslobođen stvaranjem dušične i sumporne kiseline koji nije obuhvaćen jednadžbom (12) oduzima se preko izraza (13). Ta korekcija iznosi 182 J/mmol što je jednako 57 J/g za 1 % sumpora [12]. Tablica 8 prikazuje koliko se topline odaje otapanjem sumpora i dušika, odnosno njihovih oksida (u plinovitom obliku) u kapljevitoj vodi.

Tablica 8. Toplinski doprinos egzotermnih reakcija [12]

Formirana kiselina	Toplina oslobođena egzotermnim reakcijama	
	J/mmol	J/g za 1 %
dušična (HNO_3)	60	42,9
sumporna (H_2SO_4)	302	94,1

Uzorci čija će gornja ogrjevna vrijednost biti određena ovim putem slučajnim su odabirom kanadska topola (15) i malolisna lipa (16).

Nakon što se kiselina prikupljena iz dva određivanja ukupne ogrjevnosti putem kalorimetra prelije iz staklene bočice u tikvicu (100 ml) bočica se nekoliko puta ispere demineraliziranom vodom kao i lijevak te se na kraju tikvica napuni demineraliziranom vodom do razine od 100 ml (Slika 31). Zatvara se i okreće nekoliko puta radi što boljeg miješanja. Zatim se razrijeđena kiselina prelije u veću, erlenmajerovu tikvicu (300 ml) u koju se dodaje mala količina indikatora fenolftaleina (kapljevina ostaje prozirna). Fenolftalein mijenja boju kada pH prijeđe vrijednost od 8,3. Slijedi dodavanje (kapanje) natrijevog hidroksida uz konstantno miješanje sadržaja unutar tikvice (Slika 32). Nakon nekog vremena i određene količine utrošene lužine razrijeđena kiselina poprima svijetlo ljubičastu boju. Titracija završava kada cijeli sadržaj tikvice poprimi ljubičastu boju koja je postojana preko 30 sekundi (Slika 33).



Slika 31. Razrjeđivanje kiseline na 100 ml demineraliziranom vodom

Na kraju se očitava volumen utrošene lužine za neutralizaciju na skali birete (Slika 33) koji podijeljen s 2 (jer su zajedno pomiješani uzorci iz dva mjerenja) daje traženi volumen V (12). Identičan postupak ponavlja se i na drugom uzorku.



Slika 32. Titracija natrijevim hidroksidom (NaOH 0,1 N)



Slika 33. Završetak titracije (lijevo) i očitavanje utrošene lužine (desno)

Izračunavanje dodatnog utjecaja sumpora, odnosno korekcija oslobođene topline zbog nastajanja sumporne kiseline prema (13) moguća je tek nakon što je poznat maseni udio sumpora $w(S)_{ad}$ u uzorcima. Određivanje sadržaja sumpora i ostalih temeljnih elemenata (ugljika, vodika i dušika) provedeno je u CKTL-u naknadno i bit će prikazano u nastavku.

2.2.3.3. Izračunavanje iz poznatog masenog udjela sumpora i dušika

Za izračunavanje gornje ogrjevne vrijednosti vlažnog uzorka pri konstantnom volumenu (14) na ovaj (drugi) način potrebno je doći do količine topline oslobođene formiranja dušične i sumporne kiseline preko (15) i (16), a što je moguće tek nakon poznatih masenih udjela S i N (što je, kako je i ranije navedeno, provedeno naknadno). Ovdje je nužno odstupanje od najavljene kronologije ispitivanja u svrhu što je moguće lakšeg i jednostavnijeg praćenja teksta, odnosno sadržaja rada.

$$H_{g,v,m} = \frac{(c \cdot \Delta T) - Q - Q_N - Q_S}{m_U} \quad (14)$$

$$Q_S = 94,1 \cdot w(S)_{ad} \cdot m_U \quad (15)$$

$$Q_N = 42,9 \cdot w(N)_{ad} \cdot m_U \quad (16)$$

gdje je: Q_N - količina topline oslobođena formiranjem dušične kiseline, J
 Q_S - količina topline oslobođena formiranjem sumporne kiseline, J
 $w(N)_{ad}$ - maseni udio dušika u gorivu, %

Nakon što je poznata gornja ogrjevna vrijednost $H_{g,v,m}$ (vlažnog uzorka pri konstantnom volumenu) potrebno je istu pretvoriti (preračunati) na suhu osnovu $H_{g,v,d}$ (pogledati Tablica 7), a s ciljem iznalaženja iznosa donje ogrjevne vrijednosti $H_{d,v,m}$ (također vlažnog uzorka pri konstantnom volumenu). Izrazi (17) i (18) odnose se na spomenuti prijelaz s gornje na traženu donju ogrjevnu vrijednost

$$H_{g,v,d} = H_{g,v,m} \cdot \frac{100}{100 - M_{ad}} \quad (17)$$

$$H_{d,v,m} = [H_{g,v,d} - 206 \cdot w(H)_d] \cdot (1 - 0,01 \cdot M_{ad}) - 23,05 \cdot M_{ad} \quad (18)$$

gdje je: $H_{g,v,d}$ - gornja ogrjevna vrijednost suhog uzorka pri konstantnom volumenu, J/g
 $H_{d,v,m}$ - donja ogrjevna vrijednost vlažnog uzorka pri konstantnom volumenu, J/g
 $H_{g,v,m}$ - gornja ogrjevna vrijednost vlažnog uzorka pri konstantnom volumenu, J/g
 $w(H)_d$ - maseni udio vodika u gorivu na suhoj osnovi (bez vlage), %

dok koeficijenti iz izraza (18) proizlaze iz ukupne energije isparavanja (konstantan volumen) vode na 25 °C koja iznosi 41,53 J/mmol. To odgovara iznosu od 206 J/g za 1 % vodika u uzorku, odnosno 23,05 J/g za 1 % vlage.

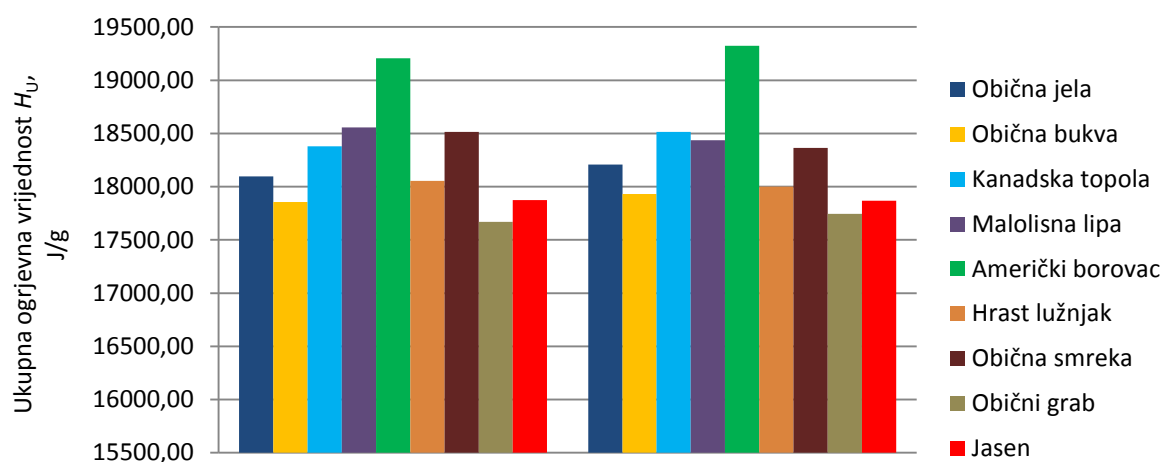
2.2.3.4. Rezultati određivanja ogrjevnih vrijednosti

Kako je i ranije navedeno, od ukupne (kalorimetrijske) ogrjevne vrijednosti H_U do gornje ogrjevne vrijednosti H_g može se, između ostalog, doći titracijom natrijevim hidroksidom (NaOH 0,1 N) ili preko poznatih masenih udjela sumpora i dušika. Tablica 9 daje prikaz bitnijih vrijednosti (parametara) u spomenutom procesu. Na svakom uzorku drvene sječke provedena su dva postupka određivanja ukupne ogrjevne vrijednosti, dakle ukupno preko 18 ponavljanja (uzimajući u obzir više ponavljanja zahvaljujući nerijetkim nepotpunim izgaranjima). Ispitivani uzorci su granulacije od 3,15 mm do 8,0 mm. Titracija je ovdje poslužila samo kao usputna provjera ogrjevnih vrijednosti dvaju uzoraka. U oba slučaja razlika između srednjih gornjih ogrjevnih vrijednosti ($H_{g,v,m}$) dobivenih na dva načina ne prelazi 10 J/g što ukazuje kako su rezultati relativno precizni. Posljednji stupac tablice ($H_{g,v,d}$) poveznica je između izračunate gornje i tražene donje ogrjevne vrijednosti ($H_{d,v,m}$).

Slika 34 prikazuje ukupne ogrjevne vrijednosti svih uzoraka dok Tablica 10 sadrži informacije o donjim ogrjevnim vrijednostima ($H_{d,v,m}$), odstupanjima (ponovljivosti) te razlikama između gornjih i donjih ogrjevnih vrijednosti. Prema normi [12] na kojoj se bazira cijelo poglavlje ogrjevnih vrijednosti dozvoljena obnovljivost iznosi 120 J/g dok je ponovljivost 300 J/g. Iako je kod nekoliko rezultata obnovljivost blizu ili nešto iznad dozvoljene, srednja vrijednost iznosi 94,18 J/g što se može smatrati zadovoljavajuće preciznim. Razlika između donjih i gornjih ogrjevnih vrijednosti u prosjeku iznosi ~ 1450 J/g.

Tablica 9. Gornje ogrjevne vrijednosti (granulacija 3,15 mm – 8,0 mm)

		kalorimetar		1. način - poznati maseni udjeli S i N			2. način - titracija (provjera)							
Vrsta drvene sječke		m_U , g	H_U , J	Q_S , J	Q_N , J	$H_{g,v,m}$, J/g		NaOH 0,1 N, ml	$Q_{N,S}$, J	$Q_{S,add.}$, J	$H_{g,v,m}$, J/g		$\Delta H_{g,v,m}$, J/g	$H_{g,v,d}$, J/g
1.	Obična jela	0,8716	18096,62	1,772	23,691	18067,409	18123,39							19789,06
		1,0360	18208,58	2,106	28,160	18179,361								19855,57
2.	Obična bukva	1,0557	17857,25	3,219	14,148	17840,803	17878,04							19594,08
		1,1927	17931,73	3,636	15,985	17915,284								19687,77
3.	Kanadska topola	1,1387	18378,76	3,654	6,214	18370,091	18438,04	1,75	11	2,21	18367,59	18435,42	2,62	19572,84
		1,1100	18514,66	3,562	6,057	18505,995		1,75	11	2,16	18503,26			19743,73
4.	Malolisna lipa	1,0481	18556,42	2,249	15,207	18539,761	18480,45	1,25	7,5	1,36	18547,96	18489,15	8,70	19645,40
		1,2197	18437,79	2,617	17,696	18421,133		1,25	7,5	1,59	18430,34			19530,05
5.	Američki borovac	1,1867	19205,11	2,714	24,228	19182,407	19242,07							20517,26
		1,1435	19324,44	2,615	23,346	19301,734								20661,24
6.	Hrast lužnjak	1,0853	18055,28	2,645	17,651	18036,581	18008,88							19252,78
		1,0627	17999,87	2,590	17,283	17981,169								19179,71
7.	Obična smreka	1,0707	18515,26	1,662	13,610	18500,995	18425,25							19943,08
		0,9863	18363,77	1,531	12,537	18349,509								19836,45
8.	Obični grab	1,1740	17671,11	3,590	14,696	17655,531	17693,02							19216,70
		1,0225	17746,09	3,127	12,800	17730,511								19343,99
9.	Jasen	1,1623	17872,72	4,484	22,019	17849,919	17847,94							19255,58
		1,1739	17868,77	4,529	22,239	17845,962								19281,05

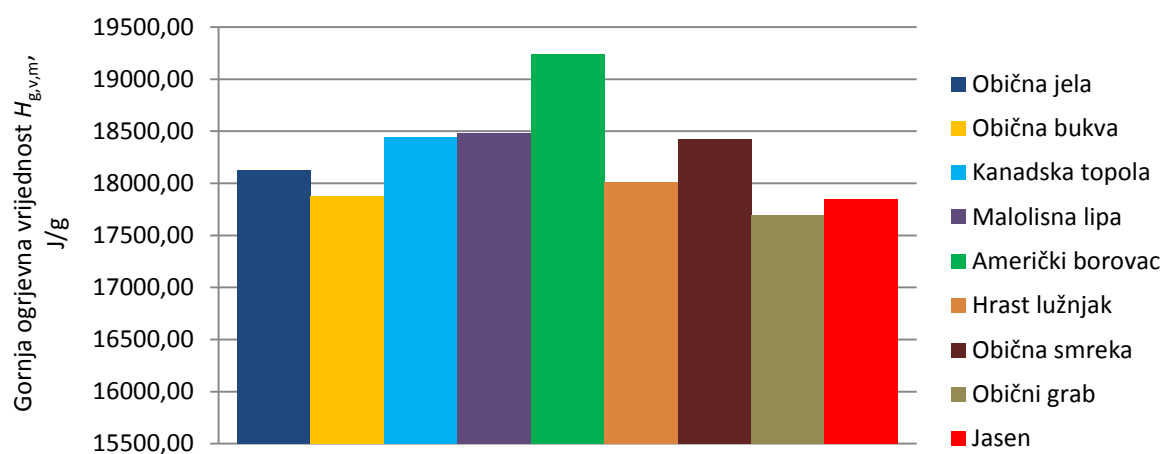


Slika 34. Ukupne ogrjevnostne vrijednosti uzoraka drvene sječke

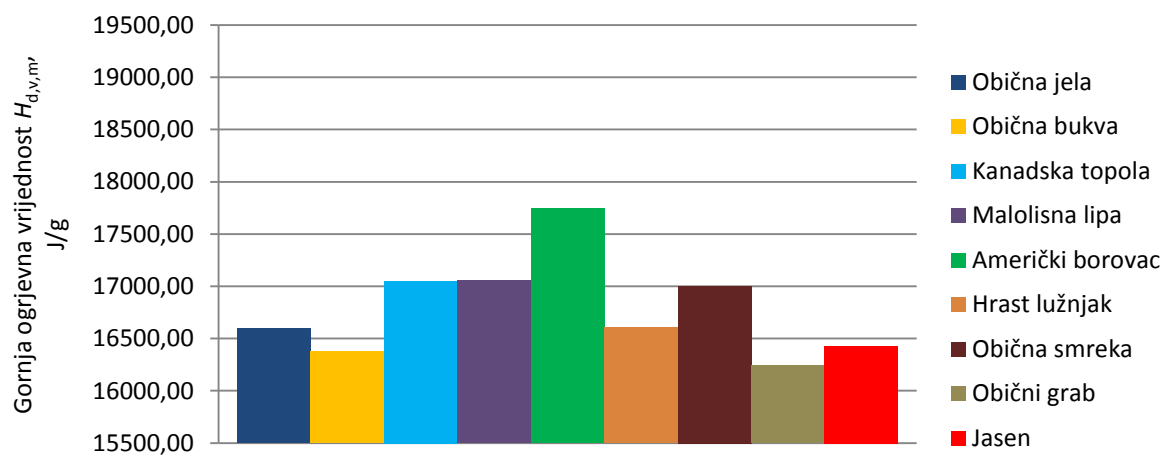
Slika 35 i Slika 36 prikazuju odnos gornjih i donjih ogrjevnih vrijednosti analiziranih uzoraka. Dani prikaz uz pomoć skale istog raspona ima za cilj vizualizirati razliku u količinama toplina koje ovise o tome hoće li vlaga iz dimnih plinova kondenzirati ili će nakon izgaranja goriva ostati u parovitoj fazi.

Tablica 10. Donje ogrjevnostne vrijednosti (granulacija 3,15 mm – 8,0 mm)

	Vrsta drvene sječke	$H_{d,v,m}$, J/g		Odstupanje (ponovljivost), %	$H_{g,v,m} - H_{d,v,m}$, J/g
1.	Obična jela	16537,99 16652,14	16595,06	114,14	1528,32
2.	Obična bukva	16340,48 16414,48	16377,48	73,99	1500,57
3.	Kanadska topola	16983,39 17118,08	17050,73	134,69	1387,31
4.	Malolisna lipa	17113,95 16994,86	17054,41	119,09	1426,06
5.	Američki borovac	17688,79 17807,48	17748,13	118,68	1493,94
6.	Hrast lužnjak	16634,83 16580,07	16607,45	54,76	1401,42
7.	Obična smreka	17080,05 16926,04	17003,04	154,01	1422,21
8.	Obični grab	16206,06 16279,02	16242,54	72,96	1450,48
9.	Jasen	16432,33 16427,00	16429,67	5,33	1418,27
	Prosjeck			94,18	1447,62



Slika 35. Gornje ogrjevnostne vrijednosti uzoraka drvene sječke



Slika 36. Donje ogrjevnostne vrijednosti uzoraka drvene sječke

2.3. Ispitivanja u Centralnom kemijsko-tehnološkom laboratoriju (CKTL) HEP-a

Nakon provedenih ispitivanja u LVGM-u (određivanja sadržaja vlage, pepela te ogrjevnih vrijednosti uzoraka) u nastavku će biti prikazane analize provedene u CKTL-u.

Tablica 11 prikazuje popis opreme korištene tijekom analiza uzoraka biomase u CKTL-u. Na Slika 37 mogu se vidjeti fotografije gotovo sve korištene opreme. Pomoćna oprema kao što je kalup za izradu čunjića, pritiskivač i sl. te hvataljka, pinceta, žlica, špatula i ostalo nisu odvojeno (posebno) fotografirani niti navedeni u Tablica 11. Brojevi naznačeni u Tablica 11 povezani su sa Slika 37 na sljedećoj strani.

Podrazumijeva se da su svi ispitivani uzorci granulacije od 3,15 mm do 8,0 mm i to se uz rezultate neće posebno navoditi.

Tablica 11. Popis (korištene) ispitne opreme unutar Centralnog kemijsko-tehnološkog laboratorija (HEP)

	Naziv	Tip/model	Broj	Proizvođač
korišteno	Analitička vaga	AT261	1	Mettler Toledo, Švicarska
		CPA64-OCE	4	Sartorius, Njemačka
	Mufolna peć za žarenje	EF 11/8	3	Lenton, UK
	Analizator žive	SMS 100	2	Perkin Elmer, SAD
	Eksikator (bez desikanta)	-	8	Nalgene, SAD
	Porculanske ladice	33C/7	-	Haldenwanger, Njemačka
	Analizator sumpora	TruSpec S	6	LECO, SAD
	Analizator tališta pepela	AF700	5	
	Analizator ugljika, vodika i dušika	TruSpec CHN	7	
	ICP emisijski spektrometar	ICPE-9000	10	Shimadzu, Japan
	Mikrovalni digestor	Multiwave PRO	9	Anton Paar, Austrija



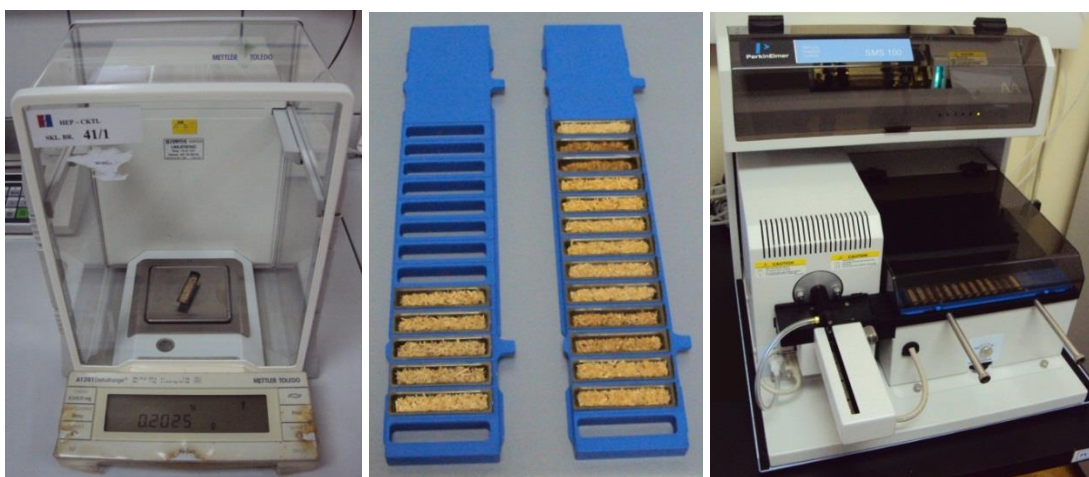
Slika 37. Ispitna oprema korištena u CKTL-u (brojčane oznake odgovaraju oznakama u Tablica 11)

2.3.1. Određivanje sadržaja žive

Svrha ispitnog postupka opisanog u nastavku je doći do koncentracije, odnosno sadržaja žive u uzorcima biomase (drvene sječke).

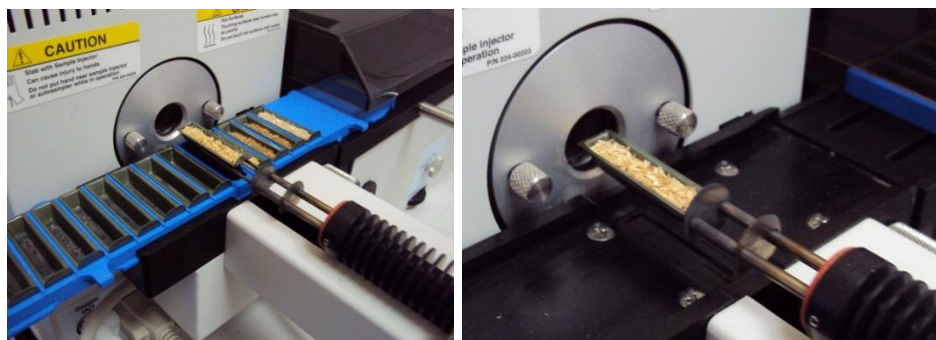
Prije samog ispitivanja na analizatoru žive potrebno je pripremiti ladice (od nikla) za tu namjenu. Priprema podrazumijeva pranje standardnim deterdžentom za suđe u toploj vodi i ispiranje ladica ultra čistom vodom. Na kraju se žare u mufolnoj peći na temperaturi od 850 °C kroz 15 min. Očišćene i izarene ladice čuvaju se u eksikatoru. Prije korištenja istih potrebno je provjeriti ima li eventualnih deformacija te takve ladice izdvojiti iz analize. Tijekom cijelog procesa ladicama se manipulira pincetom.

U svaku se od ladica precizno dodaje (žličicom) oko 0,2 g pojedinog uzorka (dvije ladice svakog uzorka) nakon čega se ladice postavljaju u nosače kojima kasnije upravlja uređaj (Slika 38). Provjera čistoće ladica odvija se analizom prazne ladice (na početku), a analizom bez ladice provjerava se (ne)postojanja zaostale žive u sustavu.



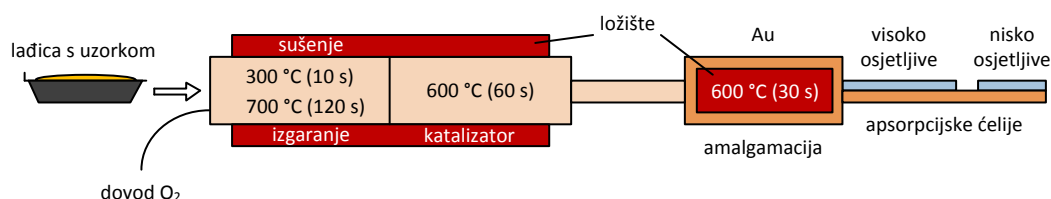
Slika 38. Vaganje uzorka (lijevo), nosači s uzorcima (sredina) u analizatoru žive (desno)

Uređaj (analizator žive) nakon pokretanja samostalno manipulira ladicama (Slika 39).



Slika 39. Manipuliranje ladicama

Nakon što lađica s uzorkom dospije u ložište obogaćeno kisikom počinje zagrijavanje i sušenje uzorka na 300 °C, a zatim i izgaranje na 700 °C čime se dobivaju (svi) produkti izgaranja uključujući i živu. Dakle prvi dio procesa uključuje izgaranje (raspad) uzorka pri visokim temperaturama uz prisutnost kisika. Plinovi izgaranja nošeni strujom kisika zatim prolaze kroz katalitički dio ložišta koji uklanja (veže) sve halogene elemente, dušikove (NO_x) i sumporne (SO_x) okside. Preostali produkti izgaranja uključujući i živu u elementarnom obliku potom ulaze u amalgamacijsko ložište (ili zlatni amalgamator) u kojem dolazi do vezanja pristigle žive. Amalgamacija (engl. *amalgamation*) je kemijski proces spajanja amalgamske (engl. *amalgam*) slitine (legura žive i jednog ili više metala) sa živom [21]. Nakon što kroz sustav prostruji kisik kako bi odstranio zaostale plinove izgaranja to se ložište brzo zagrijava i oslobađa živine pare koje nošene strujom kisika dolaze na apsorpcijske ćelije atomskog spektrometra. Ćelije na kojima se mjeri apsorpcija kao funkcija koncentracije žive u pojedinom uzorku postavljene su na svjetlosnom putu jedne valne duljine (253,7 nm) atomskog spektrometra, [22], [23].



Slika 40. Pojednostavljeni prikaz rada automatskog analizatora žive [20]

Dakle do konačne koncentracije žive u pojedinom uzorku dolazi se pomoću atomske apsorpcijske spektrometrije, a cjelokupan proces traje oko 5 min. Rezultati se očitavaju iz programa analizatora žive na zaslonu računala.

Što se tiče ponovljivosti, odnosno obnovljivosti dobivenih rezultata, u dostupnoj literaturi [23] raspon koncentracije žive je za red veličine veći nego što je to slučaj kod analiziranih uzoraka što će biti prikazano u nastavku. Dakle preostaje iskustveno odrediti (procijeniti) jesu li odstupanja, tj. ponovljivost kod dobivenih rezultata u prihvatljivim granicama i naravno, ponoviti postupak na uzorcima kod kojih ponovljivost nije unutar zadovoljavajućih granica.

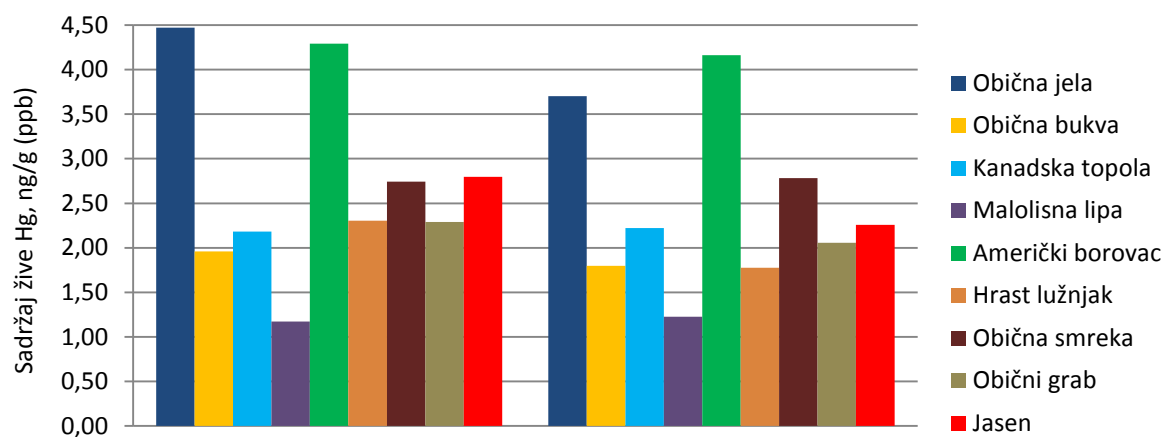
2.3.1.1. Rezultati određivanja sadržaja žive

Tablica 12 prikazuje dobivene rezultate određivanja sadržaja žive u uzorcima te njihove srednje vrijednosti zajedno s odstupanjima. Svakome od uzoraka sadržaj žive je određen dva puta, a te su vrijednosti prikazane u prvom stupcu tablice s rezultatima. Posljednji stupac sadrži odstupanja između dva rezultata. Srednja ponovljivost svih (18) mjerenja iznosi 0,28 ppb, a prosječni sadržaj žive svih uzoraka iznosi 0,0026 ppm.

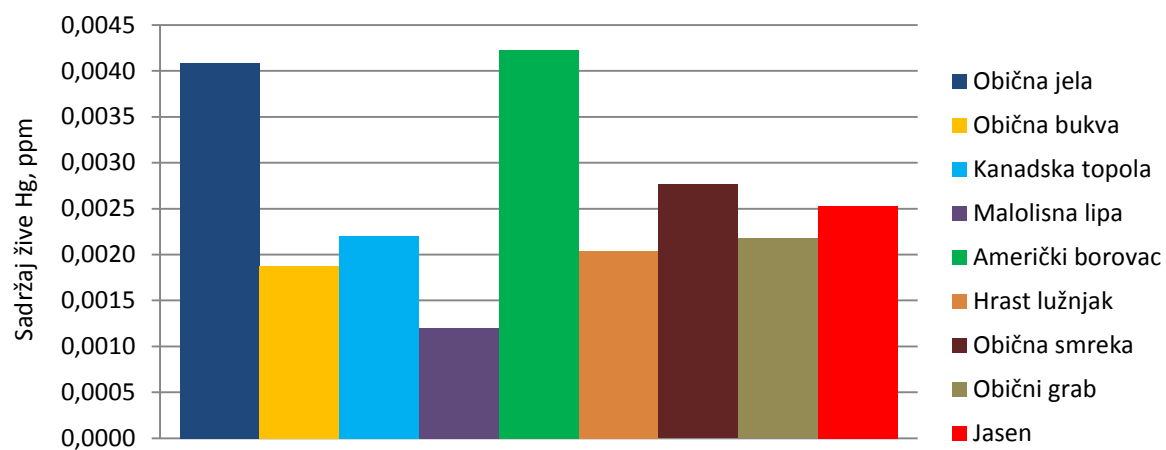
Tablica 12. Sadržaj (koncentracija) žive u uzorcima drvne sječke

	Vrsta drvne sječke	Hg, ng/g (ppb)		Hg, ppm (µg/g)	Odstupanje (ponovljivost), ppb
1.	Obična jela	4,47 3,70	4,09	0,0041	0,77
2.	Obična bukva	1,96 1,80	1,88	0,0019	0,16
3.	Kanadska topola	2,18 2,22	2,20	0,0022	0,04
4.	Malolisna lipa	1,17 1,23	1,20	0,0012	0,05
5.	Američki borovac	4,29 4,16	4,23	0,0042	0,13
6.	Hrast lužnjak	2,30 1,78	2,04	0,0020	0,53
7.	Obična smreka	2,74 2,78	2,76	0,0028	0,04
8.	Obični grab	2,29 2,06	2,17	0,0022	0,24
9.	Jasen	2,80 2,26	2,53	0,0025	0,54
	Prosjek			0,0026	0,28

Slika 41 i Slika 42 grafički prikazuju vrijednosti iz Tablica 12 (sve dobivene rezultate u ppb, odnosno srednje vrijednosti u ppm).



Slika 41. Sadržaj žive u uzorcima drvene sječke



Slika 42. Srednje vrijednosti sadržaja žive u uzorcima drvene sječke

2.3.2. Generiranje pepela za analizu taljivosti

Kako bi se skupila dovoljna količina pepela za provedbu analize taljivosti nužno je dovoljno puta ponoviti postupak žarenja prema normi [10] (opisan ranije). Granulacija uzoraka koji će poslužiti svrsi generiranja pepela nije bitna pa tako u pećima mogu završiti i neki uzorci koji nisu navedeni u Tablica 1, ali naravno istih vrsta drva.



Slika 43. Vaganje uzorka (lijevo), uzorci prije (sredina) i nakon žarenja (desno)

Uzorci (pogledati Tablica 1) 5, 7, 15, 16 i 17 žareni su u mufolnoj peći u LVGM-u dok se pepeo uzoraka 18, 22, 24 i 25 generirao u mufolnoj peći CKTL-a što je i prikazano na Slika 43. Iako vaganje uzoraka prije žarenja u ovom slučaju nije potrebno (jer je u interesu proizvodnja što veće, odnosno dovoljne količine pepela) ono je provedeno s ciljem zadovoljavanja dopuštenog tlaka na površinu ladice prema navedenoj normi ($0,1 \text{ g/cm}^2$).

Na Slika 44 prikazani su dobiveni pepeli svih uzoraka, a u nastavku su dane i mase istih. Vidljivo je kako je količina (masa) pepela dobivena žarenjem uzorka 22 daleko manja od ostalih što može dovesti u pitanje mogućnost kvalitetne izrade čunjića za provedbu analize taljivosti pepela istog uzorka.



Slika 44. Dobiveni pepeo svih uzoraka

2.3.3. Analiza taljivosti pepela (CEN/TS 15370-1:2006 [24])

Tablica 13 sadrži vrijednosti masa generiranog pepela s ciljem izrade čunjića za potrebe analize taljivosti.

Tablica 13. Mase dobivenog pepela svih uzoraka

	Vrsta drvene sječke	Oznaka uzorka	Masa dobivenog pepela, g
1.	Obična jela	5	0,8264
2.	Obična bukva	7	0,9959
3.	Kanadska topola	15	1,9122
4.	Malolisna lipa	16	2,5667
5.	Američki borovac	17	0,2234
6.	Hrast lužnjak	18	0,7842
7.	Obična smreka	22	0,0479
8.	Obični grab	24	0,7862
9.	Jasen	25	0,5541

Kako bi se izradili čunjići za analizu u staklenu posudicu se dodaje određena količina pepela i nekoliko kapi otopine dekstrina (vezivo). Smjesu je potrebno miješati staklenim štapićem sve dok se ne stvori pasta. Slika 45 prikazuje buduću pastu te špatulu, stakleni štapić, pritiskivač i izbacivač čunjića (odozgo prema dolje).

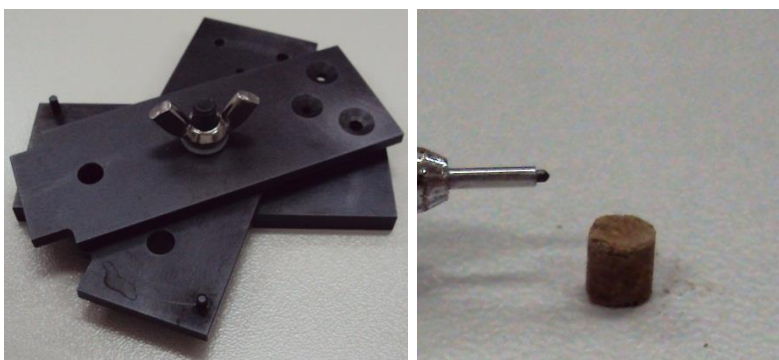


Slika 45. Priprema paste (lijevo) i pomagala pri izradi čunjića (desno)

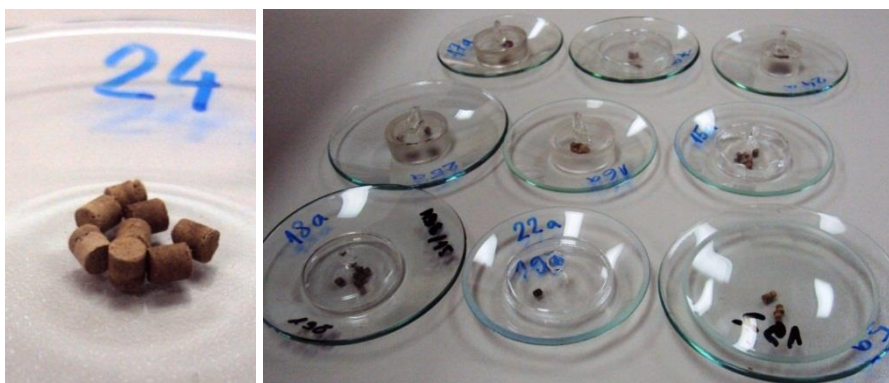
Nakon što se formira pasta tražene konzistencije (dodavanje pepela i/ili dekstrina po potrebi) ista se prenosi špatulom u kalup za izradu čunjića (otvor dolje desno na Slika 46) i pritisne pritiskivačem (opružno djelovanje definiranog tlaka od $\sim 1,5 \text{ N/mm}^2$). Pasta se dodaje i pritišće sve dok se ne napuni otvor. Zatim se kalup otvori, a sa srednje se pločice pomoću izbacivača formirani čunjić vadi iz kalupa (Slika 47). Visina dobivenog čunjića bi trebala biti između 3 i 5 mm (i jednaka širini, tj. promjeru). Tako pripremljeni čunjići se suše na pokrivenom satnom stakalcu do analize (najmanje 24 sata) (Slika 48).



Slika 46. Kalup (lijevo) i izrada čunjića (desno)

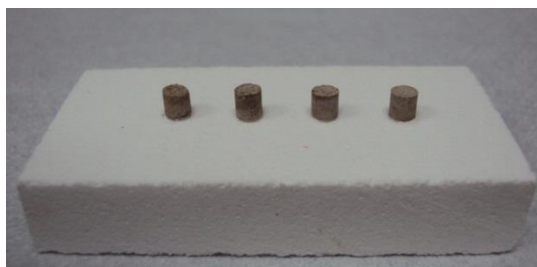


Slika 47. Otvoreni kalup (lijevo) i čunjić u usporedbi s vrhom tehničke olovke (desno)



Slika 48. Gotovi čunjići jednog (lijevo) i svih uzoraka (desno)

Nakon što su čunjići osušeni, odnosno nakon što je proteklo dovoljno vremena od njihove izrade lijepe se na keramičku pločicu za to namijenjenim ljepilom. Potrebno je dodati optimalnu količinu ljepila kako ne bi predstavljalo problem pri analizi rezultata. Optimalan broj čunjića po pločici je 4 (što ravnomjernije raspoređeni).

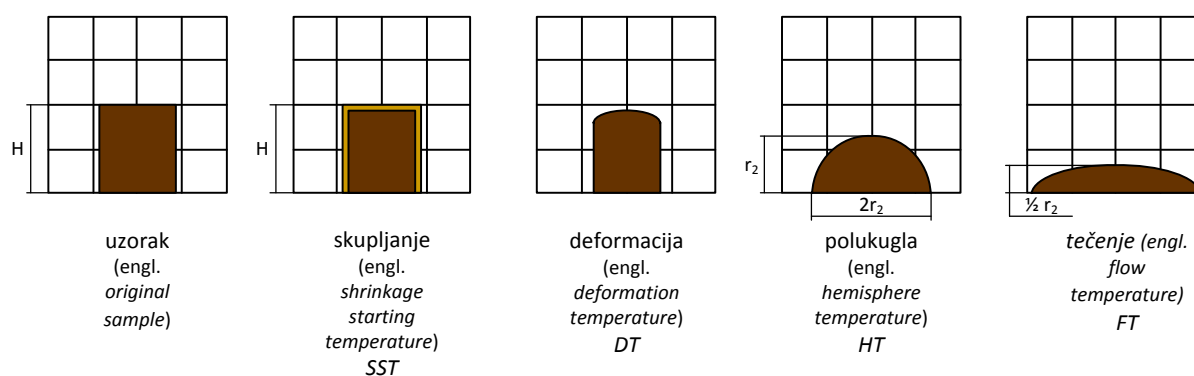


Slika 49. Čunjići za analizu

Nakon što analizator tališta (5) postigne temperaturu od 500 °C pločica s uzorcima se stavlja u isti (peć). Pepeo (čunjiće) čvrstih biogoriva moguće je analizirati u redukcijskoj ili oksidacijskoj atmosferi; u ovom slučaju je korištena oksidacijska atmosfera (plinovi zrak i dušik čistoće 5.0 i tlaka > 30 bar). Cjelokupna analiza traje oko 2 sata, a uzorci se snimaju u rasponu temperatura od 700 °C do 1500 (1510) °C (konstantan porast temperature za ~ 7 °C/min). Analiza završava nakon što analizator tališta pepela postigne maksimalnu temperaturu. Podrazumijeva se da je prije početka rada s uređajem (analizatorom tališta pepela) isti kalibriran već kako to zahtijeva proizvođač (žica od zlata s temperaturom 1063 °C i žica od nikla s temperaturom 1452 °C).

Po završetku analize potrebno je pregledati snimku s ciljem iznalaženja četiri karakteristične temperature (Slika 50):

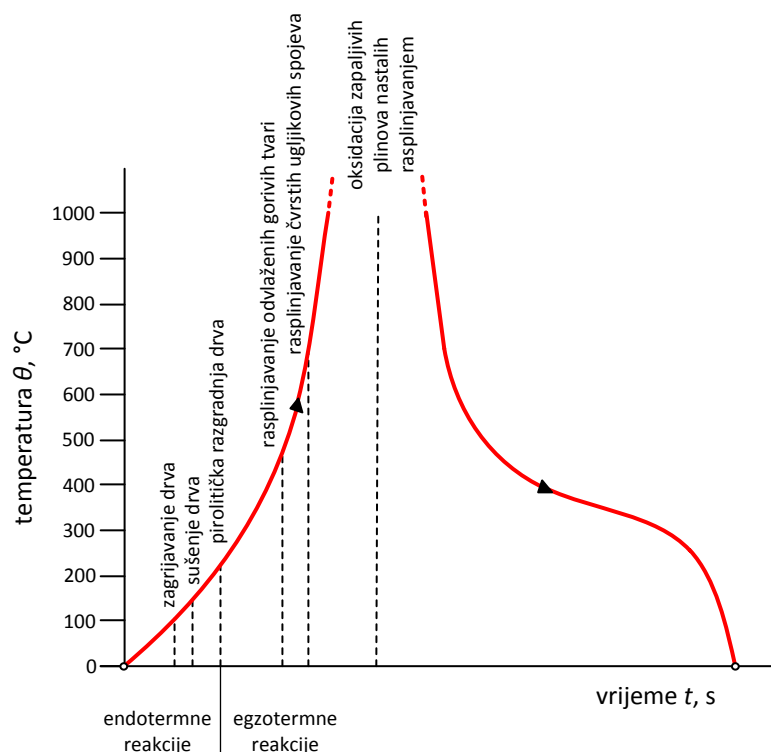
- 1) *SST* – temperatura na kojoj dolazi do skupljanja, a 95 % visine, odnosno širine uzorka ostaje nepromijenjeno; skupljanje se događa uslijed oslobađanja ugljičnog dioksida, hlapivih alkalnih spojeva i/ili sinteriranja,
- 2) *DT* – temperatura na kojoj se uočavaju deformacije u obliku zaobljavanja rubova,
- 3) *HT* – temperatura na kojoj je baza uzorka dvostruko duža od njegove visine,
- 4) *FT* – temperatura na kojoj je visina uzorka jednaka polovini visine kod *HT* temperature.



Slika 50. Stadiji u procesu taljenja pepela (početni uzorak – oblik i veličina na 550 °C)

Vrijednosti ponovljivosti, odnosno obnovljivosti nisu definirane normom [24] pa su stoga rezultati (karakteristične temperature) ispitivanja dani kao srednje vrijednosti četiri čunjića, s iznimkom u slučaju obične smreke (uslijed nedovoljne količine pepela – 1 čunjić) i malolisne lipa (uslijed otpadanja jednog čunjića za vrijeme analize – 3 čunjića).

U nastavku će se ukratko opisati faze izgaranja biomase kako bi se prikazalo s kakvim se to temperaturama pepeo nakon izgaranja u ložištima uglavnom susreće (Slika 51).



Slika 51. Faze izgaranja biomase [3]

Izgaranje biomase (cjepanice, sječka, briketi, peleti) se odvija u šest osnovnih faza [3]:

1. zagrijavanje drva,
 2. sušenje drva,
 3. pirolitička razgradnja drva,
 4. rasplinjavanje odvlaženih gorivih tvari,
 5. rasplinjavanje čvrstih ugljikovih spojeva,
 6. oksidacija zapaljivih plinova nastalih rasplinjavanjem.
- Zagrijavanjem na temperaturama do $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ biomasa dovedena u ložište (s temperaturom skladištenja od $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $25\text{ }^{\circ}\text{C}$) se predgrijava na temperaturu potrebnu za odvijanje daljnjih faza.
 - Sušenje biomase na temperaturama od $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ tijekom kojeg se izdvaja sva zaostala vlaga. Naravno, što je biomasa suša i manjih dimenzija njeno zagrijavanje i sušenje će trajati kraće.
 - Pirolitička razgradnja drva (nije nužna prisutnost kisika) na temperaturama od $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ gdje se složeni ugljikovi spojevi uslijed topline razlažu na jednostavnije pri čemu nastaju štetni produkti izgaranja (spojevi katrana u kapljevitom stanju te ugljični monoksid i viši ugljikovodici u plinovitom stanju).

Zagrijavanje, sušenje i pirolitička razgradnja su endotermne reakcije (pogledati Slika 51) i za njihovo je odvijanje potrebno dovoditi toplinu. Egzotermne reakcije (oslobađanje topline) započinju tek na temperaturama iznad 230 °C. Inače za zapaljenje šumske biomase treba postići temperaturu višu od 300 °C kod vanjskog izvora zapaljenja, dok je za postizanje samozapaljenja nužna temperatura iznad 400 °C, [3].

- Rasplinjavanje odvlaženih gorivih tvari na temperaturama od 230 °C do 500 °C gdje uz prisutnost kisika dolazi do termičke razgradnje suhih gorivih tvari (u kojima više nema vlage).
- Rasplinjavanje čvrstih ugljikovih spojeva na temperaturama od 500 °C do 700 °C gdje uz prisutnost ugljičnog dioksida, vodene pare i kisika nastaje zapaljivi ugljični monoksid. Osim topline po prvi puta se oslobađa i svjetlost (plamen).
- Oksidacija zapaljivih plinova nastalih rasplinjavanjem na temperaturama od 700 °C do 1400 °C se odvija u reakcijskoj zoni ložišta (dovođenje sekundarnog zraka).

Brzina odvijanja svih faza ovisi o raspoloživoj slobodnoj površini gorive tvari pa će tako kod sitnije biomase npr. sječke reakcije termičke razgradnje i oksidacije biti brže nego kod npr. cjepanica. Osim toga, kod izgaranja usitnjene biomase nastaje mnogo manje pepela i štetnih emisija, [3].

Za odvijanje svih faza izgaranja moraju biti zadovoljene osnovne tehničke pretpostavke [3]:

- 1) pretičak zraka za izgaranje u ložištu,
- 2) dobro miješanje zapaljivih plinova nakon rasplinjavanja i dovedenog zraka za izgaranje,
- 3) dovoljno dugo zadržavanje smjese iz 2) u reakcijskoj zoni ložišta,
- 4) razmjerno visoka temperatura u ložištu.

Iz izloženoga se može zaključiti kako će od velike važnosti biti temperatura taljenja pepela kao svojstvo pojedinog drva. Dakle što je ta temperatura viša to je štetan utjecaj taljenja pepela na ložište kotla manji.

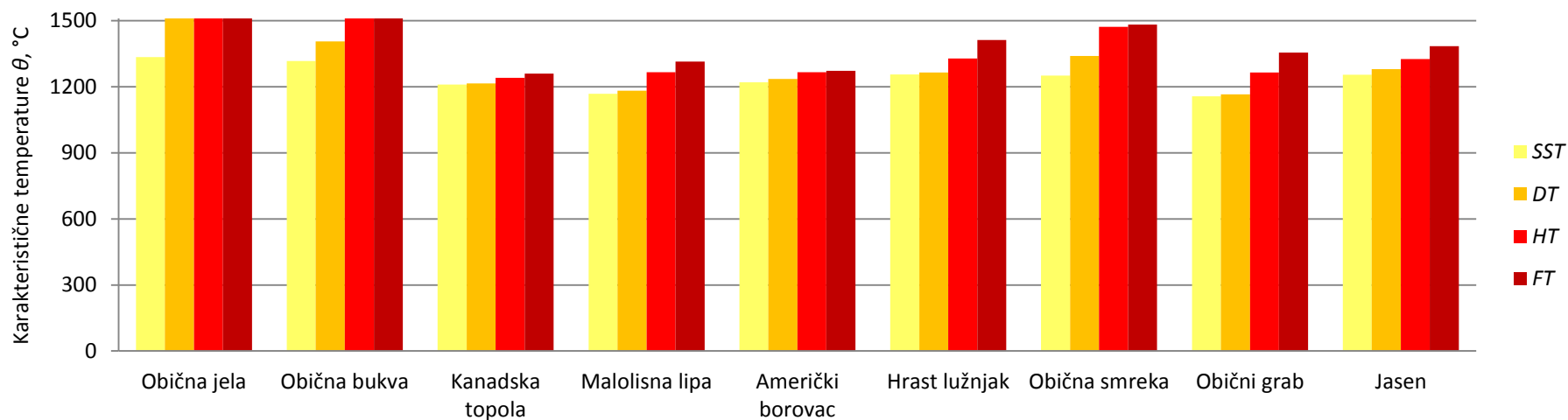
2.3.3.1. Rezultati analize taljivosti pepela

Tablica 14 sadrži srednje karakteristične temperature taljenja pepela svih vrsta drvene sječke. Kod nekih je vrsta pojedina karakteristična temperatura viša od najviše koja se može postići u analizatoru (1510 °C), a to se manifestira na način da čunjić/i ne poprimi/e očekivani oblik (Slika 50) tijekom podizanja temperature, tj. nakon određenog vremena ostaju nepromijenjeni iako temperatura raste.

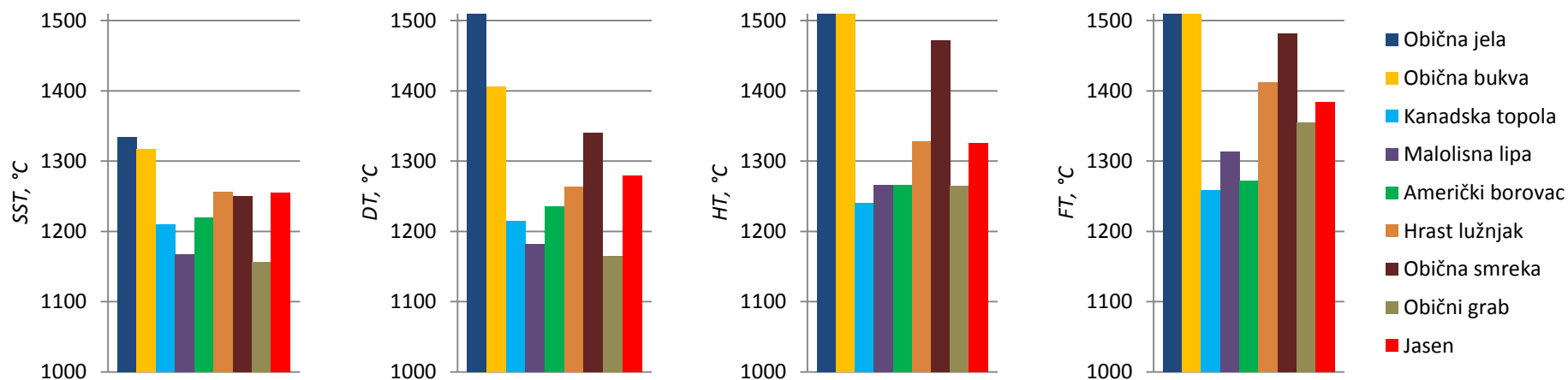
Tablica 14. Srednje karakteristične temperature taljenja pepela

	Vrsta drvene sječke	SST, °C	DT, °C	HT, °C	FT, °C
1.	Obična jela	1334	> 1510	> 1510	> 1510
2.	Obična bukva	1317	1406	> 1510	> 1510
3.	Kanadska topola	1210	1215	1241	1259
4.	Malolisna lipa	1168	1182	1266	1314
5.	Američki borovac	1220	1235	1266	1272
6.	Hrast lužnjak	1256	1264	1328	1412
7.	Obična smreka	1250	1340	1472	1482
8.	Obični grab	1157	1165	1265	1355
9.	Jasen	1255	1280	1326	1384

Na Slika 52 i Slika 53 dan je grafički prikaz temperatura iz Tablica 14. Za slučajeve kada pojedinu karakterističnu temperaturu nije bilo moguće točno odrediti zbog ograničenosti analizatora tališta pepela najvišom postizivom temperaturom (1510 °C) u grafovima je dan prikaz najviše vrijednosti prema pripadajućoj skali, također 1510 °C.



Slika 52. Karakteristične temperature taljenja pepela svih vrsta drva



Slika 53. Pojedine karakteristične temperature taljenja pepela

2.3.4. Određivanje sadržaja ugljika, vodika, dušika i sumpora (CHNS analiza)

Slika 54 prikazuje analizatore sumpora te ugljika, vodika i dušika. Ukratko će se prikazati samo postupak određivanja sadržaja sumpora (rezultati CHN analize dobiveni su od strane osoblja CKTL laboratorija).



Slika 54. Analizator sumpora (lijevo) i analizator ugljika, vodika i dušika (desno)

Postupak započinje vaganjem uzorka (~ 0,15 g) u keramičkoj lađici (Slika 55). Tako odvagani uzorak umeće se (metalnom šipkom) u uređaj do kraja cijevnog ložišta gdje izgara u struji čistog kisika na 1350 °C. Nakon formiranja, SO₂ skupa s ostalim plinovima prolazi kroz cijev magnezijevog perklorata kako bi se odstranila vlaga, a zatim preko infracrvene ćelije koja mjeri koncentraciju sumpornog dioksida, odnosno sumpora. Analiza traje nekoliko minuta, a dobivene vrijednosti se prikazuju na zaslonu računala.



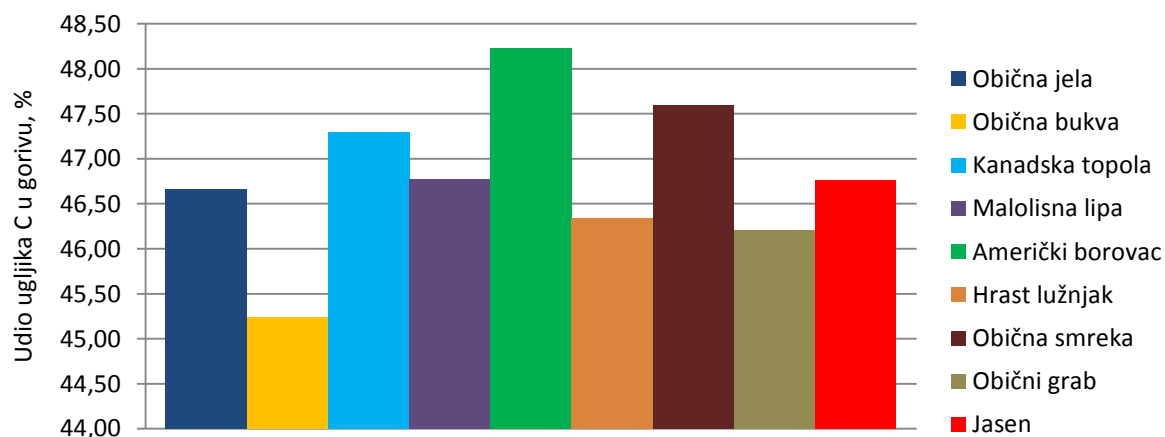
Slika 55. Vaganje lađice s uzorkom (lijevo), lađica s uzorkom prije (lijevo) i nakon (desno) analize sumpora

2.3.4.1. Rezultati CHNS analize

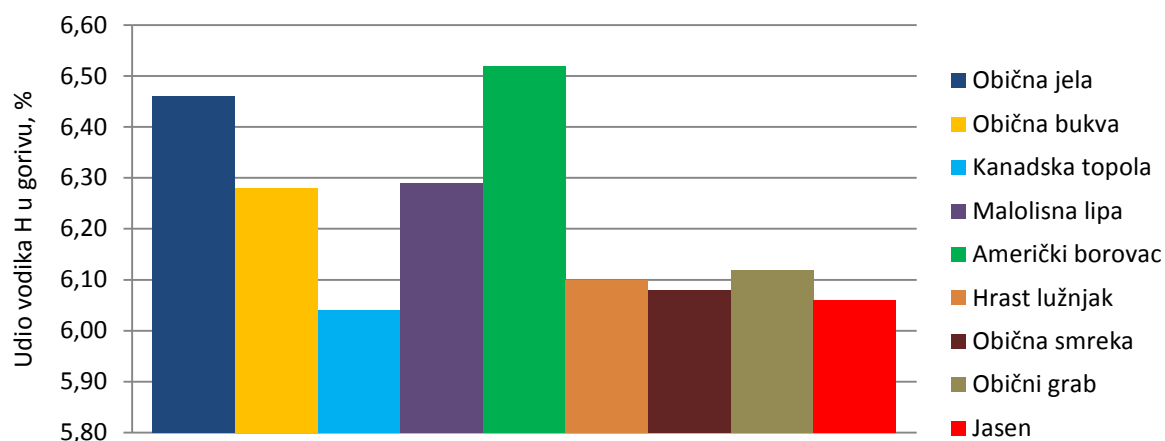
Tablica 15 prikazuje srednje vrijednosti dobivenih rezultata na analizatoru sumpora, odnosno ugljika, vodika i dušika, a Slika 56, Slika 57, Slika 58 i Slika 59 daju grafički prikaz istih. Zadnji red tablice sadrži prosječne udjele ugljika, vodika, dušika i sumpora svih uzoraka drvene sječke. Nakon što su poznati sastavi ovih četiriju elemenata (skupa s udjelima vlage i pepela) lako se dolazi i do sadržaja kisika u pojedinom drvu. Ukupan sastav svih uzoraka bit će prikazan u nastavku.

Tablica 15. Sadržaj ugljika, vodika, dušika i sumpora u uzorcima drvene sječke

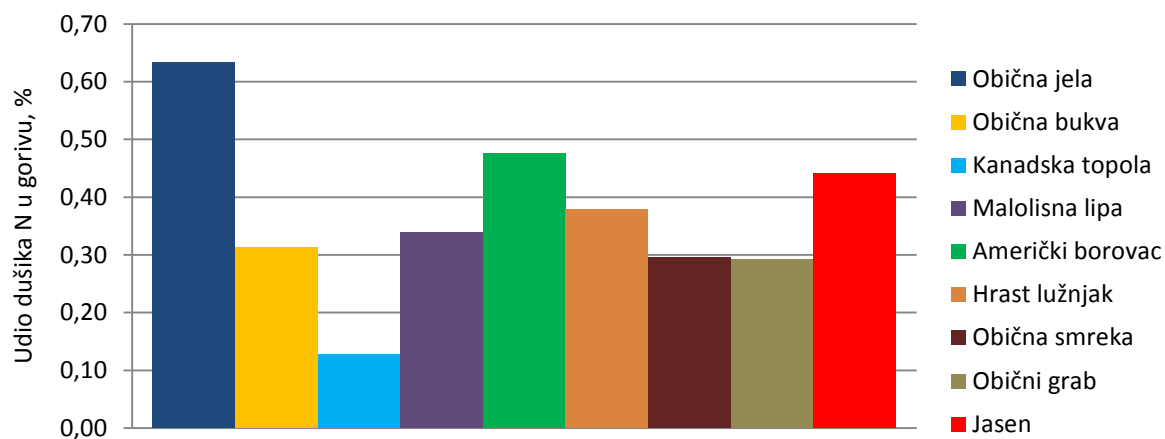
	Vrsta drvene sječke	C, %	H, %	N, %	S, %
1.	Obična jela	46,66	6,46	0,63	0,022
2.	Obična bukva	45,24	6,28	0,31	0,032
3.	Kanadska topola	47,29	6,04	0,13	0,034
4.	Malolisna lipa	46,77	6,29	0,34	0,023
5.	Američki borovac	48,23	6,52	0,48	0,024
6.	Hrast lužnjak	46,34	6,10	0,38	0,026
7.	Obična smreka	47,59	6,08	0,30	0,017
8.	Obični grab	46,21	6,12	0,29	0,033
9.	Jasen	46,76	6,06	0,44	0,041
	Prosjek	46,79	6,22	0,37	0,028



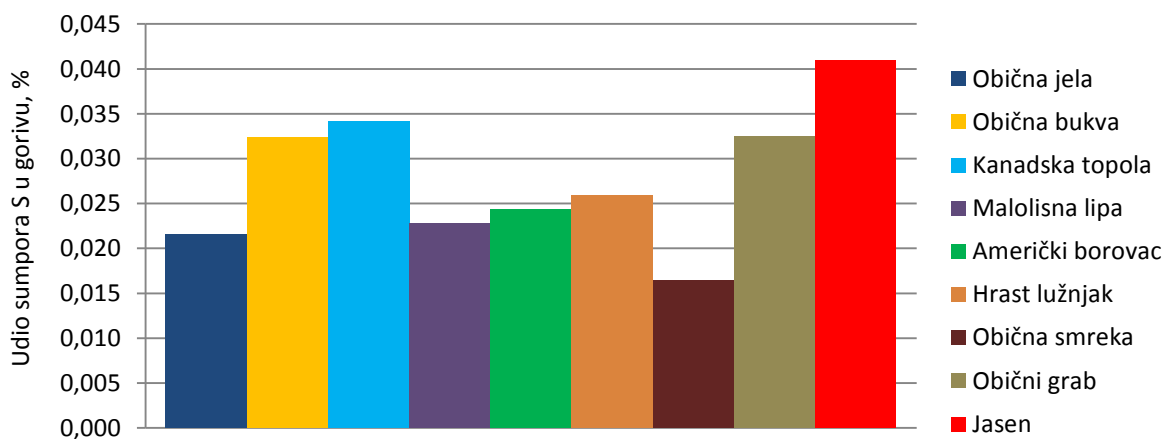
Slika 56. Sadržaj ugljika u pojedinom drvu



Slika 57. Sadržaj vodika u pojedinom drvu



Slika 58. Sadržaj dušika u pojedinom drvu



Slika 59. Sadržaj sumpora u pojedinom drvu

2.3.5. Određivanje sastava pepela (ICP-OES)

Kemijski sastav pepela svih uzoraka drvene sječke određen je nakon razlaganja mikrovalnom digestijom (9) u zatvorenim posudama optičkom emisijskom spektrometrijom s pobudom u induktivno spregnutoj plazmi (engl. *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy*) (Slika 60).



Slika 60. ICP emisijski spektrometar

Rezultati analize kemijskog sastava pepela (uključujući sporedne, odnosno štetne elemente) dobiveni su od strane osoblja CKTL-a stoga će se u nastavku samo prikazati rezultati.

Tablica 16 sadrži sastav ugljenog pepela kao certificiranog referentnog materijala CRM (engl. *certified reference materijal*) koji se koristi prilikom analize rezultata i koeficijente za preračunavanje sastava pepela iz ppm u % (19).

Tablica 16. Sastav referentnog ugljena [25] i preračunavanje elemenata u okside [26]

ASRM 010-2 ugljeni pepeo (CRM)				
Sastav pepela, %			Koeficijenti (<i>k</i>)	
određeno 97,49 %	SiO ₂	52,2	S → SiO ₂	2,14
	Al ₂ O ₃	27,1	Al → Al ₂ O ₃	1,89
	Fe ₂ O ₃	10,8	Fe → Fe ₂ O ₃	1,43
	CaO	3,47	Ca → CaO	1,4
	MgO	1,4	Mg → MgO	1,66
	P ₂ O ₅	1,13	P → P ₂ O ₅	2,29
	K ₂ O	0,92	K → K ₂ O	1,2
	Na ₂ O	0,47	Na → Na ₂ O	1,35
	MnO ₂	-	Mn → MnO ₂	1,582
neodređeno 1,96 %	TiO ₂	1,34		
	SO ₃	0,21		
	Mn ₃ O ₄	0,16		
	BaO	0,14		
	SrO	0,11		

$$w(\text{EO}_x) = \frac{c(\text{E})}{10000} \cdot k \quad (19)$$

gdje je: $w(\text{EO}_x)$ - maseni udio oksida u pepelu, %
 $c(\text{E})$ - koncentracija kemijskog elementa, ppm
 k - koeficijent za preračunavanje

Tablica 17 prikazuje kemijski sastav pepela svih uzoraka drvene sječke. On se nakon izgaranja drva (sječke) sastoji od oksida raznih elemenata. Postotak koji nedostaje odnosi se na spojeve koji ovom analizom nisu obuhvaćeni pa će se u nastavku ta razlika oslovljavati s ostatak (nepoznato).

Tablica 17. Sastav pepela drvene sječke

	Sastav pepela, %										
	Vrsta drvene sječke	SiO ₂	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO ₂	ukupno
1.	Obična jela	5,200	1,564	0,454	0,249	17,920	3,552	0,147	34,280	0,681	64,048
2.	Obična bukva	6,206	1,628	0,501	0,285	29,820	7,022	0,413	19,440	0,422	65,737
3.	Kanadska topola	6,891	1,505	0,593	0,174	41,207	6,590	1,349	11,340	0,054	69,702
4.	Malolisna lipa	7,725	3,962	1,164	0,267	44,940	8,682	0,338	18,480	0,320	85,878
5.	Američki borovac	22,684	3,985	3,515	0,586	38,453	9,711	0,562	14,760	2,183	96,439
6.	Hrast lužnjak	7,362	8,313	0,835	0,106	45,500	5,320	0,698	17,280	1,202	86,617
7.	Obična smreka	23,112	2,931	0,576	0,486	42,980	4,847	0,081	8,484	2,366	85,864
8.	Obični grab	40,232	7,626	3,572	1,559	29,260	5,561	0,936	6,744	1,397	96,886
9.	Jasen	6,827	4,969	1,149	0,573	47,927	6,623	3,294	24,000	1,530	96,892

Tablica 18 prikazuje koncentracije sporednih (štetnih) kemijskih elemenata u pepelu, odnosno elemenata u tragovima. Iza vrijednosti < 0,01, odnosno < 0,02 stoji nemogućnost preciznijeg određivanja koncentracije pojedinog elementa zbog kalibracije uređaja za vrijeme ispitivanja, a osim toga, zbog ponegdje i značajnijih razlika (nekoliko redova veličina) u koncentracijama nekih elemenata kod različitih uzoraka, vrijednosti neće biti prikazane grafički.

Tablica 18. Koncentracija sporednih (štetnih) elemenata u pepelu

	Vrsta drvene sječke	Štetni elementi u pepelu, ppm						
		Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
1.	Obična jela	< 0,01	64,5	28,9	142	< 0,02	< 0,02	< 0,02
2.	Obična bukva	< 0,01	39,9	24,9	95,1	< 0,02	< 0,02	< 0,02
3.	Kanadska topola	18,1	38	25,2	122	< 0,02	< 0,02	10300
4.	Malolisna lipa	< 0,01	27,7	27,8	104	213	< 0,02	2090
5.	Američki borovac	25,4	60	71,5	196	< 0,02	< 0,02	31800
6.	Hrast lužnjak	< 0,01	40,1	27	155	< 0,02	< 0,02	1050
7.	Obična smreka	23,8	50,6	48,3	166	< 0,02	< 0,02	27600
8.	Obični grab	10,2	38,1	39,2	150	420	533	2840
9.	Jasen	< 0,01	47,6	27,9	159	292	397	1620

3. ANALIZA PRIKLADNOSTI DRVNE SJEČKE

Kako bi se analizirala prikladnost pojedine vrste ogrjevnog drva u obliku drvne sječke kao goriva (za male i srednje kotlove) potrebno je odabrati najvažnije parametre, odnosno karakteristike iz svih analiziranih cjelina. Tako su kao kriteriji prikladnosti odabrani sljedeći pokazatelji:

1. Goriva:

- a) Gornja ogrjevna vrijednost ($H_{g,v,m}$, J/g),
- b) Donja ogrjevna vrijednost ($H_{d,v,m}$, J/g);
- c) Sadržaj pepela (A_{ad} , %);
- d) Sadržaj sumpora (S, %);
- e) Sadržaj žive (Hg, ppm).

2. Pepela:

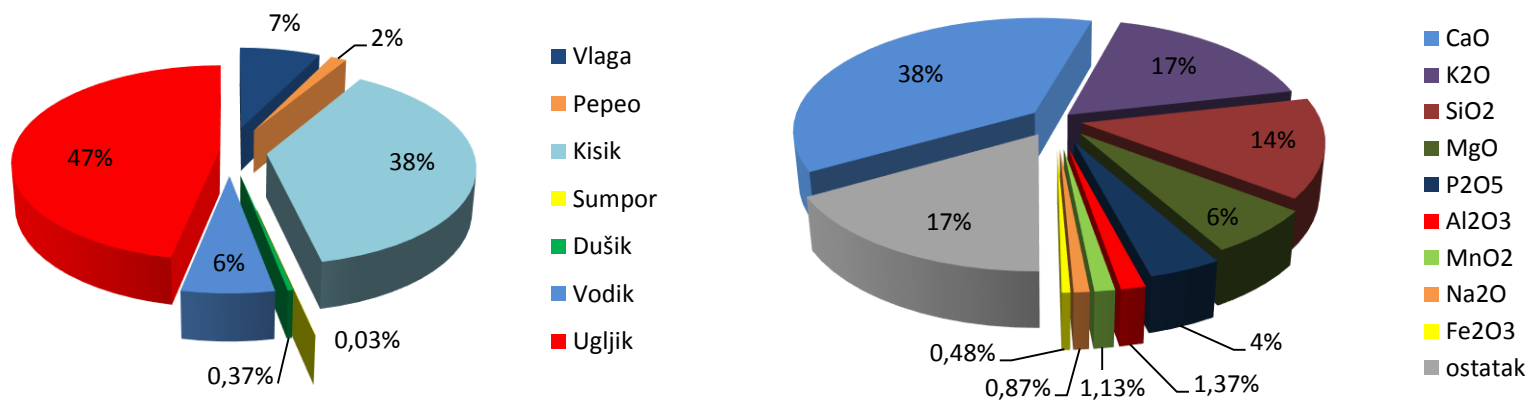
- a) Taljivost pepela (karakteristične temperature SST , DT , HT i FT , °C),
- b) Sastav pepela, %
- c) Sporedni (štetni) elementi u tragovima, ppm

Tablica 19 sadrži cjelokupan sastav goriva, tj. drvne sječke i pepela koji nastaje njenim izgaranjem. Bijeli stupci označavaju izračunate veličine dok su vrijednosti unutar žutih stupaca dobivene analizama, odnosno ispitivanjima. Tako je npr. sastav kisika dobiven oduzimanjem sastava ugljika, vodika, dušika, sumpora, pepela i vlage od ukupnog sastava (100 %) (20). Sve prikazane vrijednosti odnose se na analizirano stanje (*as analysed/air dried*). Podrazumijeva se da su prikazane veličine srednje vrijednosti. Prosječan sastav svih devet analiziranih vrsta drvne sječke i pepela koji od njih nastaje prikazan je na Slika 61, dok Slika 62 i Slika 63 grafički prikazuju Tablica 19. Kod prikaza sastava pepela ostatak označava udio koji nije podvrgnut analizi/ama (nepoznato).

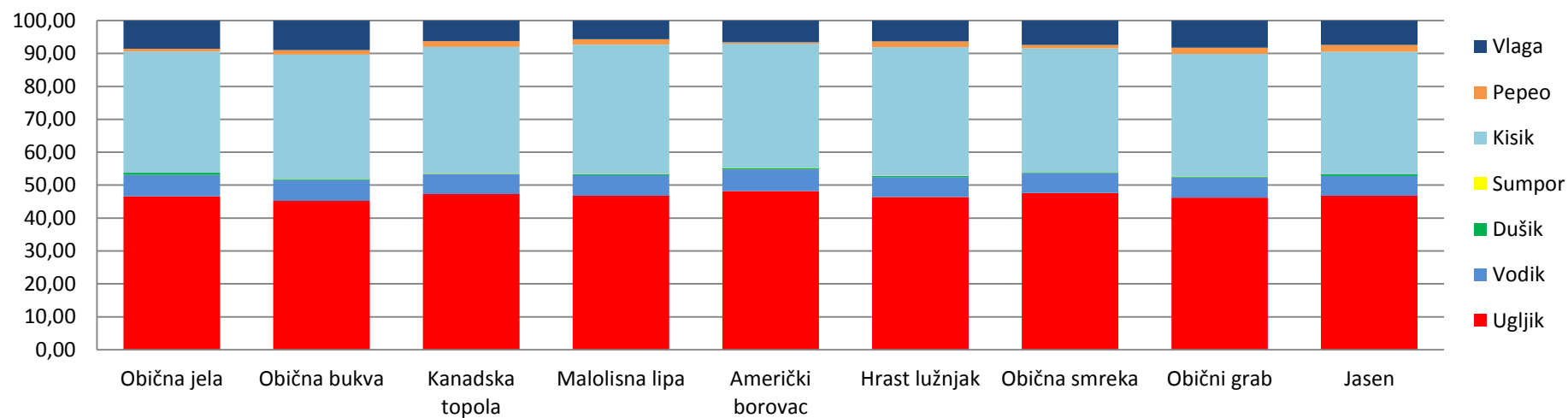
$$w(O)_{ad} = 100 - [w(C)_{ad} + w(H)_{ad} + w(N)_{ad} + w(S)_{ad} + A_{ad} + M_{ad}] \quad (20)$$

Tablica 19. Sastav drvene sječke i pepela

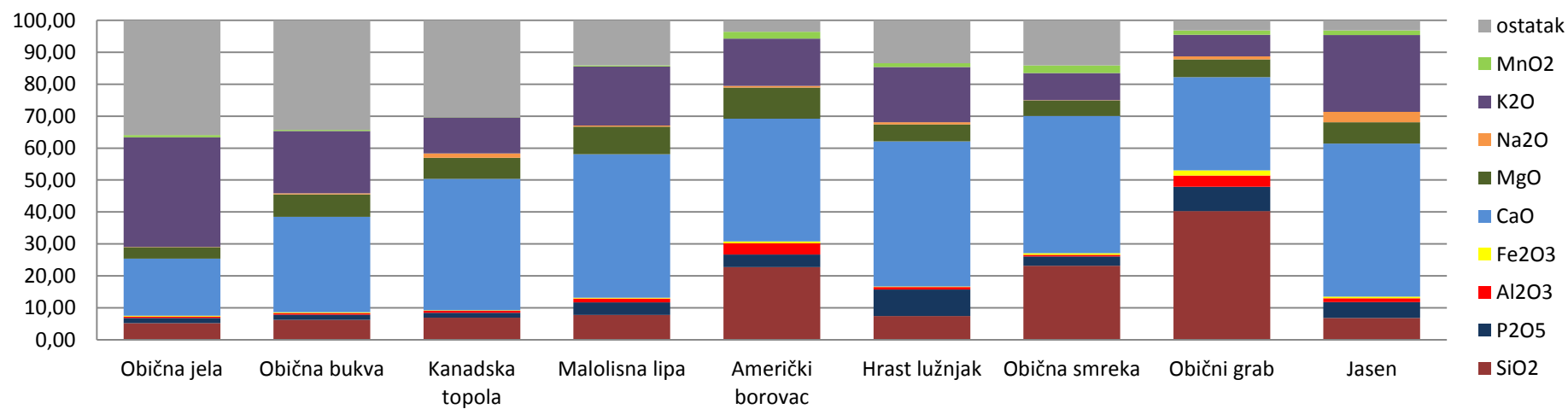
		Sastav drvene sječke (goriva), %							Sastav pepela, %									
		C	H	N	S	O	A	W	SiO ₂	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO ₂	ostatak
1	Obična jela	46,66	6,46	0,63	0,02	36,80	0,86	8,57	5,20	1,56	0,45	0,25	17,92	3,55	0,15	34,28	0,68	35,95
2	Obična bukva	45,24	6,28	0,31	0,03	37,87	1,29	8,98	6,21	1,63	0,50	0,28	29,82	7,02	0,41	19,44	0,42	34,26
3	Kanadska topola	47,29	6,04	0,13	0,03	38,53	1,77	6,21	6,89	1,50	0,59	0,17	41,21	6,59	1,35	11,34	0,05	30,30
4	Malolisna lipa	46,77	6,29	0,34	0,02	39,23	1,70	5,65	7,73	3,96	1,16	0,27	44,94	8,68	0,34	18,48	0,32	14,12
5	Američki borovac	48,23	6,52	0,48	0,02	37,73	0,48	6,54	22,68	3,98	3,52	0,59	38,45	9,71	0,56	14,76	2,18	3,56
6	Hrast lužnjak	46,34	6,10	0,38	0,03	39,07	1,80	6,28	7,36	8,31	0,84	0,11	45,50	5,32	0,70	17,28	1,20	13,38
7	Obična smreka	47,59	6,08	0,30	0,02	37,61	1,04	7,36	23,11	2,93	0,58	0,49	42,98	4,85	0,08	8,48	2,37	14,14
8	Obični grab	46,21	6,12	0,29	0,03	37,23	1,88	8,23	40,23	7,63	3,57	1,56	29,26	5,56	0,94	6,74	1,40	3,11
9	Jasen	46,76	6,06	0,44	0,04	37,25	2,07	7,37	6,83	4,97	1,15	0,57	47,93	6,62	3,29	24,00	1,53	3,11
Prosjeck		Ugljik	Vodik	Dušik	Sumpor	Kisik	Pepeo	Vlaga	14,03	4,05	1,37	0,48	37,56	6,43	0,87	17,20	1,13	16,88



Slika 61. Prosječni sastav drvene sječke i pepela



Slika 62. Sastav drvne sječke



Slika 63. Sastav pepela

Kako bi se različite vrijednosti, odnosno veličine (različitih jedinica) mogle uspoređivati potrebno ih je svesti na ekvivalentne vrijednosti ili normalizirati. Normalizacijom sve veličine, bez obzira što one označavale, poprimaju vrijednosti između 1 (najveća vrijednost) i 0 (najmanja vrijednost). Općeniti oblik linearne normalizacije prikazan je jednadžbom (21).

$$y = \text{norm.min} + \frac{\text{norm.max} - \text{norm.min}}{\text{max} - \text{min}} \cdot (x - \text{min}) \quad (21)$$

Tablica 20 prikazuje odabrane kriterije prikladnosti sa svim pripadajućim vrijednostima. Ispod glavne tablice nalaze se maksimalne, odnosno minimalne vrijednosti iz pojedinog stupca, dok su zelenom bojom prikazane vrijednosti 1 i 0, ovisno o tome je li pojedino svojstvo ili karakteristika bolja, tj. prikladnija za ložišta ukoliko je njena vrijednost što viša, odnosno što manja. Ukoliko je neka vrijednost < ili > od određenog broja uzima se ta ista veličina. Primjenom jednadžbe (21) na Tablica 20 nastaje Tablica 21. U njoj su sve vrijednosti normalizirane i nalaze se u rasponu između 0 i 1.

Kako bi se uzeo u obzir intenzitet utjecaja (bilo pozitivnog ili negativnog) pojedinog analiziranog svojstva uvedeni su težinski koeficijenti u rasponu od 1 do 100. Naravno, što je neka značajka važnija glede utjecaja na globalnu sliku izgaranja drvene sječke u kotlovima to će joj biti pridodan veći broj. Tako je npr. težinski koeficijent ogrjevnosti 100, što znači da se svaka vrijednost iz gornjeg dijela Tablica 21 množi s tim brojem. Sve vrijednosti pomnožene sa pripadajućim težinskim koeficijentima nalaze se u donjem dijelu tablice. Njihovim zbrajanjem za pojedinu vrstu drva nastaje Tablica 22 koja prikazuje ukupan poredak svih analiziranih vrsta drvene sječke.

Osim ogrjevnosti kao daleko najvažnije značajke pojedine vrste drva za izgaranje u malim i srednjim kotlovima (težinski koeficijent 100), sadržaj pepela također igra važnu ulogu, posebno u ložištima s nepomičnom rešetkom kakva je u ovakvim kotlovima i najčešća (težinski koeficijent 70). Sadržaj sumpora u gorivu je također važan zbog stvaranja štetnih oksida (težinski koeficijent 40) kao i sadržaj otrovne žive (težinski koeficijent 25). Karakteristične temperature taljenja pepela analizirane drvene sječke ne padaju ispod 1150 °C (Slika 52), a kako prosječna temperatura u ložištu kotla tijekom izgaranja biomase prema [27] ne prelazi 1000 °C negativan utjecaj taljivosti pepela je umanjen (težinski koeficijent 20). Sadržaju elemenata u tragovima pridodan je težinski koeficijent 20, a sastavu pepela 10.

Tablica 20. Kriteriji prikladnosti

	DRVNA SJEČKA					PEPEO																					
	$H_{g,v,m}$, J/g	$H_{d,v,m}$, J/g	A , %	S , %	Hg , ppm	Taljivost pepela, °C				Sastav pepela, %									Elementi u tragovima, ppm								
						SST	DT	HT	FT	SiO_2	P_2O_5	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	MnO_2	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn		
1	18123,39	16595,06	0,8585	0,0216	0,0041	1334	1510	1510	1510	5,200	1,564	0,454	0,249	17,920	3,552	0,147	34,280	0,681	0,01	64,5	28,9	142	0,02	0,02	0,02		
2	17878,04	16377,48	1,2930	0,0324	0,0019	1317	1406	1510	1510	6,206	1,628	0,501	0,285	29,820	7,022	0,413	19,440	0,422	0,01	39,9	24,9	95,1	0,02	0,02	0,02		
3	18438,04	17050,73	1,7690	0,0341	0,0022	1210	1215	1241	1259	6,891	1,505	0,593	0,174	41,207	6,590	1,349	11,340	0,054	18,1	38	25,2	122	0,02	0,02	10300		
4	18480,45	17054,41	1,6970	0,0228	0,0012	1168	1182	1266	1314	7,725	3,962	1,164	0,267	44,940	8,682	0,338	18,480	0,320	0,01	27,7	27,8	104	213	0,02	2090		
5	19242,07	17748,13	0,4790	0,0243	0,0042	1220	1235	1266	1272	22,684	3,985	3,515	0,586	38,453	9,711	0,562	14,760	2,183	25,4	60	71,5	196	0,02	0,02	31800		
6	18008,88	16607,45	1,7990	0,0259	0,0020	1256	1264	1328	1412	7,362	8,313	0,835	0,106	45,500	5,320	0,698	17,280	1,202	0,01	40,1	27	155	0,02	0,02	1050		
7	18425,25	17003,04	1,0435	0,0165	0,0028	1250	1340	1472	1482	23,112	2,931	0,576	0,486	42,980	4,847	0,081	8,484	2,366	23,8	50,6	48,3	166	0,02	0,02	27600		
8	17693,02	16242,54	1,8835	0,0325	0,0022	1157	1165	1265	1355	40,232	7,626	3,572	1,559	29,260	5,561	0,936	6,744	1,397	10,2	38,1	39,2	150	420	533	2840		
9	17847,94	16429,67	2,0710	0,0410	0,0025	1255	1280	1326	1384	6,827	4,969	1,149	0,573	47,927	6,623	3,294	24,000	1,530	0,01	47,6	27,9	159	292	397	1620		

19.242,07	17.748,13	2,07	0,04	0,0042	1.334	1.510	1.510	1.510	40,23	8,31	3,57	1,56	47,93	9,71	3,29	34,28	2,37	25,40	64,50	71,50	196	420	533	31.800
17.693,02	16.242,54	0,48	0,02	0,0012	1.157	1.165	1.241	1.259	5,20	1,50	0,45	0,11	17,92	3,55	0,08	6,74	0,05	0,01	27,70	24,90	95,10	0,02	0,02	0,02

[illegible]

1	Obična jela	2	Obična bukva	3	Kanadska topola	4	Malolisna lipa	5	Američki borovac	6	Hrast lužnjak	7	Obična smreka	8	Obični grab	9	Jasen
---	-------------	---	--------------	---	-----------------	---	----------------	---	------------------	---	---------------	---	---------------	---	-------------	---	-------

Tablica 21. Normalizirane vrijednosti i vrijednosti pomnožene težinskim koeficijentima

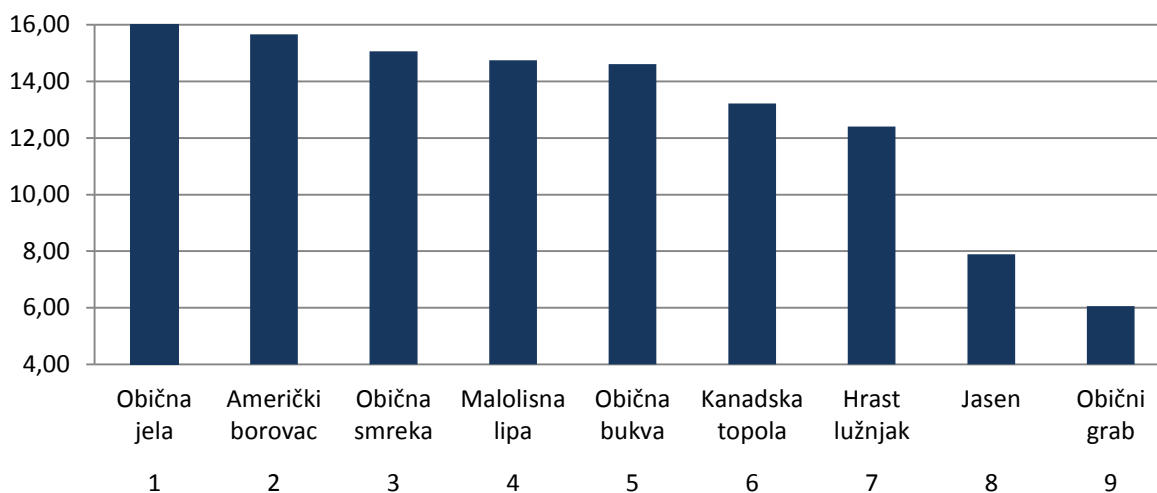
DRVNA SJEČKA						PEPEO																			
						Težinski koeficijenti																			
100		100	70	40	25	20				10								20							
	H _{g,v,m} , J/g	H _{d,v,m} , J/g	A, %	S, %	Hg, ppm	Taljivost pepela, °C				Sastav pepela, %								Elementi u tragovima, ppm							
						SST	DT	HT	FT	SiO ₂	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO ₂	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
1	0,28	0,23	0,76	0,79	0,05	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,99	1,00	0,90	1,00	1,00	0,98	0,00	0,73	1,00	0,00	0,91	0,54	1,00	1,00	1,00
2	0,12	0,09	0,49	0,35	0,78	0,90	0,70	1,00	1,00	0,97	0,98	0,98	0,88	0,60	0,44	0,90	0,54	0,84	1,00	0,67	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
3	0,48	0,54	0,19	0,28	0,67	0,30	0,14	0,00	0,00	0,95	1,00	0,96	0,95	0,22	0,51	0,61	0,83	1,00	0,29	0,72	0,99	0,73	1,00	1,00	0,68
4	0,51	0,54	0,23	0,74	1,00	0,06	0,05	0,09	0,22	0,93	0,64	0,77	0,89	0,10	0,17	0,92	0,57	0,88	1,00	1,00	0,94	0,91	0,49	1,00	0,93
5	1,00	1,00	1,00	0,68	0,00	0,36	0,20	0,09	0,05	0,50	0,64	0,02	0,67	0,32	0,00	0,85	0,71	0,08	0,00	0,12	0,00	0,00	1,00	1,00	0,00
6	0,20	0,24	0,17	0,62	0,72	0,56	0,29	0,32	0,61	0,94	0,00	0,88	1,00	0,08	0,71	0,81	0,62	0,50	1,00	0,66	0,95	0,41	1,00	1,00	0,97
7	0,47	0,51	0,65	1,00	0,48	0,53	0,51	0,86	0,89	0,49	0,79	0,96	0,74	0,16	0,79	1,00	0,94	0,00	0,06	0,38	0,50	0,30	1,00	1,00	0,13
8	0,00	0,00	0,12	0,35	0,68	0,00	0,00	0,09	0,38	0,00	0,10	0,00	0,00	0,62	0,67	0,73	1,00	0,42	0,60	0,72	0,69	0,46	0,00	0,00	0,91
9	0,10	0,12	0,00	0,00	0,56	0,55	0,33	0,32	0,50	0,95	0,49	0,78	0,68	0,00	0,50	0,00	0,37	0,36	1,00	0,46	0,94	0,37	0,30	0,26	0,95
	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1	27,8	23,4	53,3	31,7	1,2	20,0	20,0	20,0	20,0	10,0	9,9	10,0	9,0	10,0	10,0	9,8	0,0	7,3	20,0	0,0	18,3	10,7	20,0	20,0	20,0
2	11,9	9,0	34,2	14,0	19,4	18,1	14,0	20,0	20,0	9,7	9,8	9,8	8,8	6,0	4,4	9,0	5,4	8,4	20,0	13,4	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
3	48,1	53,7	13,3	11,3	16,7	6,0	2,9	0,0	0,0	9,5	10,0	9,6	9,5	2,2	5,1	6,1	8,3	10,0	5,8	14,4	19,9	14,7	20,0	20,0	13,5
4	50,8	53,9	16,4	29,7	25,0	1,2	1,0	1,9	4,4	9,3	6,4	7,7	8,9	1,0	1,7	9,2	5,7	8,8	20,0	20,0	18,8	18,2	9,9	20,0	18,7
5	100,0	100,0	70,0	27,3	0,0	7,1	4,1	1,9	1,0	5,0	6,4	0,2	6,7	3,2	0,0	8,5	7,1	0,8	0,0	2,4	0,0	0,0	20,0	20,0	0,0
6	20,4	24,2	12,0	24,7	18,1	11,2	5,7	6,5	12,2	9,4	0,0	8,8	10,0	0,8	7,1	8,1	6,2	5,0	20,0	13,3	19,1	8,1	20,0	20,0	19,3
7	47,3	50,5	45,2	40,0	12,1	10,5	10,1	17,2	17,8	4,9	7,9	9,6	7,4	1,6	7,9	10,0	9,4	0,0	1,3	7,6	10,0	5,9	20,0	20,0	2,6
8	0,0	0,0	8,2	13,9	17,0	0,0	0,0	1,8	7,6	0,0	1,0	0,0	0,0	6,2	6,7	7,3	10,0	4,2	12,0	14,3	13,9	9,1	0,0	0,0	18,2
9	10,0	12,4	0,0	0,0	14,0	11,1	6,7	6,3	10,0	9,5	4,9	7,8	6,8	0,0	5,0	0,0	3,7	3,6	20,0	9,2	18,7	7,3	6,1	5,1	19,0
	316,3	327,2	252,6	192,5	123,5	85,2	64,5	75,5	93,0	67,3	56,3	63,5	67,1	31,1	47,9	67,9	55,8	48,2	119,0	94,6	138,5	94,1	136,0	145,1	131,4
	643,5						318,1						505,1							858,7					

1 Obična jela 2 Obična bukva 3 Kanadska topola 4 Malolisna lipa 5 Američki borovac 6 Hrast lužnjak 7 Obična smreka 8 Obični grab 9 Jasen

Tablica 22. Prikladnost korištenja drvne sječke u kotlovima

Obična jela	16,094	1	Obična jela	16,094
Obična bukva	14,612	2	Američki borovac	15,663
Kanadska topola	13,217	3	Obična smreka	15,068
Malolisna lipa	14,746	4	Malolisna lipa	14,746
Američki borovac	15,663	5	Obična bukva	14,612
Hrast lužnjak	12,404	6	Kanadska topola	13,217
Obična smreka	15,068	7	Hrast lužnjak	12,404
Obični grab	6,062	8	Jasen	7,891
Jasen	7,891	9	Obični grab	6,062

Uzimajući u obzir težinske koeficijente pridodane najznačajnijim karakteristikama drvne sječke, odnosno pepela koji nastaje kod izgaranja u kotlovima, dobiva se Tablica 22 i njen grafički prikaz, Slika 64. Iz ukupnog poretka svih analiziranih vrsta drvne sječke prema njihovoj prikladnosti kao goriva za male i srednje kotlove proizlazi kako su četinjače (jela, borovac i smreka) prikladnije od listača (lipa, bukva, topola, hrast, jasen i grab).

**Slika 64. Prikladnost korištenja drvne sječke u kotlovima**

4. ZAKLJUČAK

Nakon provedenih ispitivanja unutar Laboratorija za vodu, gorivo i mazivo (određivanja sadržaja vlage, udjela pepela i ogrjevnih vrijednosti) te Centralnog kemijsko-tehnološkog laboratorija (određivanja sadržaja žive, sastava drva i pepela uključujući elemente u tragovima, te karakterističnih temperatura taljenja pepela) provedena je analiza prikladnosti pojedine vrste ogrjevnog drva u obliku drvne sječke kao goriva za male i srednje kotlove prema najvažnijim parametrima. Odabrani pokazatelji prikladnosti (gornja i donja ogrjevna vrijednost, sadržaj pepela, sumpora i žive te sastav pepela uključujući elemente u tragovima i karakteristične temperature taljenja pepela) svedeni na normalizirane vrijednosti u kombinaciji s težinskim koeficijentima doveli su do konačnog poretka prikladnosti svih analiziranih vrsta drva.

Iako američki borovac prednjači po pitanju ogrjevne vrijednosti i sadržaja pepela, zbog relativno visokog sadržaja žive i ostalih štetnih elemenata (u tragovima) te nižih karakterističnih temperatura taljenja pepela završava na drugom mjestu. Najbolja se pokazala obična jela, iako nešto niže ogrjevne vrijednosti i većeg sadržaja pepela, daleko viših karakterističnih temperatura taljenja pepela i manjeg udjela štetnih elemenata u odnosu na borovac. Ako se na rezultate provedenih analiza pogleda iz više perspektive dolazi se do zaključka kako su četinjače, odnosno crnogorične vrste pri ovako oblikovanim težinskim koeficijentima najprikladnije kao vrste goriva za male i srednje kotlove.

LITERATURA

- [1] Altawell, N.: The selection Process of Biomass Materials for Production of Bio-fuels and Co-firing, IEEE Press, Wiley, New Jersey, USA, 2014.
- [2] Adams, W. M.: The Future of Sustainability: Re-thinking Environment and Development in the Twenty-first Century, Report of the IUCN Renowned Thinkers Meeting, 29-31 January 2006.
- [3] Labudović, B.: Osnove primjene biomase, Energetika marketing, Zagreb, 2012.
- [4] Jones, J. M., Lea-Langton, A. R., Ma, L., Pourkashanian, M., Williams, A.: Pollutants Generated by Combustion of Solid Biomass Fuels, Springer, London, UK, 2014.
- [5] https://www.fsb.unizg.hr/usb_frontend/files/1370701270-0-drvo_13.pdf (27. prosinca 2015.)
- [6] <http://powerlab.fsb.hr/zoor/prez/10a-Toplinska%20energija%20iz%20drvne%20mase.pdf> (28. prosinca 2015.)
- [7] <http://www.eihp.hr/wp-content/uploads/2015/02/Energija2013.pdf> (28. prosinca 2015.)
- [8] Čvrsta biogoriva – Priprema uzoraka (HRN EN 14780:2011)
- [9] Čvrsta biogoriva – Određivanje sadržaja vlage – Metoda sušionika – 3. dio: Vлага u generalnoj analizi uzorka (HRN EN 14774-3:2010)
- [10] Čvrsta biogoriva – Određivanje udjela pepela (HRN EN 14775:2010)
- [11] http://www.regea.org/assets/files/objavilismo2012/D32_Biofuel_hanbook_REGEA.pdf (30. prosinca 2015.)
- [12] Čvrsta biogoriva – određivanje kalorijske vrijednosti (HRN EN 14918:2010)
- [13] <http://www.geminibv.nl/labware/ika-c4000-calorimeter/ika-c4000-calorimetry-manual.pdf> (30. prosinca 2015.)
- [14] Testing of Solid and Liquid Fuels; Determination of the Gross Calorific Value by the Bomb Calorimeter and Calculation of the Net Calorific Value; Method Using Adiabatic Jacket (DIN 51900-3:1977-08)
- [15] Testing of solid and liquid fuels – Determination of gross calorific value by the bomb calorimeter and calculation of net calorific value – Part 1: Principles, apparatus, methods (DIN 51900-1:2000-04)
- [16] Galović, A.: Termodinamika II, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2010.

- [17] Galović, A.: Termodinamika I, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2011.
- [18] http://www.kayelaby.npl.co.uk/chemistry/3_11/3_11_4.html (2. siječnja 2016.)
- [19] Solid biofuels. Calculation of analyses to different bases (CEN/TS 15296:2006)
- [20] Čvrsta biogoriva – Pretvorba analitičkih rezultata iz jedne osnove u drugu (HRN EN 15296:2011)
- [21] <http://struna.ihjj.hr/naziv/amalgamacija/15409/>, (4. siječnja 2016.)
- [22] http://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-74467BRO_SMS100.pdf (4. siječnja 2016.)
- [23] Standard Test Method for Total Mercury in Coal and Coal Combustion Residues by Direct Combustion Analysis (ASTM D6722-11)
- [24] Solid biofuels – Method for the determination of ash melting behaviour – Part 1: Characteristic temperatures method (CEN/TS 15370-1:2006)
- [25] <https://www.labmix24.com/files/info/30260.pdf> (6. siječnja 2016.)
- [26] Čvrsta biogoriva – određivanje glavnih elemenata – Al, Ca, Fe, Mg, P, K, Si, Na i Ti (HRN EN 15290:2011)
- [27] Dragičević, V.: Optimizacija ložišta za izgaranje biomase, Doktorska disertacija, Tehnički fakultet Sveučilišta u Rijeci, Rijeka, 2011.

PRILOZI

I. CD-R disc